AGU LAISK

ELU ENERGIA



Elu energia

AGU LAISK

ELU ENERGIA

TARTU ÜLIKOOL
kirjastus
1632

Väljaandmist toetasid programmi „Eestikeelsed kõrgkooliõpikud 2013–2017“ raames:



HARIDUS- JA
TEADUSMINISTEERIUM

ARCHIMEDES

Autor tänab toetuse eest Tartu Ülikooli kirjastamiskolleegiumi.

Keeletoimetaja Eva Saul
Kujundanud ja küljendanud Kairi Kullasepp

Illustratsioonid toimetas ja pilapildid joonistas Hiie Ivanova

Autoriõigus: Agu Laisk ja Tartu Ülikool 2023

ISBN 978-9916-27-144-5 (köites)
ISBN 978-9916-27-145-2 (pdf)

Tartu Ülikooli kirjastus

www.tyk.ee

Autori eessõna

Õpetades Tartu Ülikoolis bioloogilist füüsikat ja bioenergeetikat, hakkasin aru saama, miks üliõpilased ei saa aru: sest nad ei saa aru, mida tähendab sõnapaar „saan aru". Kuigi nüüd ma enam loenguid ei pea, püüan siin raamatus siiski teha seda, mis omal ajal jäi tegemata – rääkida füüsikalisest ja bioloogilisest energiast arusaadavalt.

Matemaatika keeles saab suuri mõtteid lühidalt välja öelda. Heaks näiteks on meie, Tartu Riikliku Ülikooli füüsika osakonna 1961. aastal lõpetanute moto, mida koos kursusekaaslastega näeme oma lipul meie iga-aastasel kokkutulekul: $E = mc^2$. Seda Albert Einsteini kirjarida *teame* me kõik, aga kas me ikka *saame aru*, mida see tähendab – mis on energia, mass, valgus ja selle levimise kiirus? Ja miks need omavahel just niimoodi seotud on? Selle lühikese valemi arusaadavaks seletamiseks kuluks oma paar raamatutäit sõnu. Energia kohta on olemas aga ka üks teine, Isaac Newtoni valem $E = mv^2/2$, mis annab energiale poole väiksema väärtuse kui Einsteini valem. Eeldades, et Newtoni valemi selgitamiseks kulub ka vastavalt poole vähem sõnu kui Einsteini valemi jaoks, püüdsin need sellesse raamatusse ära mahutada. Tähendab see naljajutt aga, et matemaatilised valemid küll kirjeldavad lühidalt ja täpselt neis osalevate arvuliste suuruste suhteid, aga ei tee nende suhete põhjusi arusaadavaks. Valem ütleb, kuidas, aga ei seleta – miks? Et asjast aru saada, tuleb seda seletada inimkeeles – ja olen uhke, tehes seda eesti keeles. Seletamine tähendab ettekujutuse ehk mudeli kirjeldamist, *miks* asjad just niimoodi toimuvad.

Seitsme aasta tagune plaan oli kirjutada bioenergeetika õpik, kasutades ära omaenda teadustöö käigus tekkinud arusaamu taimede fotosünteesist, kirjanduse abiga lisades ka ülevaate hingamise mehhanismist. Olles aga esimest korda paberile pannud sõna „energia", küsisin endalt, kas lugejad ikka mõistavad, mida see sõna tähendab? Minu kogemuste kohaselt õpilased küll *teavad* põhikoolis, gümnaasiumis ja ülikooli paralleelkursustes läbitut, kuid sageli ei *mõista* seda. Hakkasingi siis seletama erinevust „teadmise" ja „mõistmise" vahel, rõhutades, et edukus ei põhine mitte niivõrd teadmistel kuivõrd tarkusel: elu ei küsi sinult vastuseid koolis läbivõetud küsimustele,

vaid tema esitab iga kord uue küsimuse, mille kohta tuleb otsekohe midagi targalt *arvata*. Energiast arusaamiseks tuli uuesti läbi käia füüsika alused, fotosünteesi ja hingamise mõistmiseks tuli süveneda aatomi kvantmehaanikasse ja lahuste termodünaamikasse. Tuli välja raamat, mis annab vundamendi, mille peale üles ehitada ülikoolides pakutavad bioloogilised kursused.

Nagu märkisin, oli minu ülikooliharidus füüsika, millele aastatel 1956–1961 lisati keemiat vaid näpuotsaga. Selle raamatu biokeemiline osa sai nii detailselt põhjalik vaid tänu õnnelikule juhusele. Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi teadur Kalle Kipper oli just hakanud õpetajaks ülikooli teaduskoolis, mille ülesanne on harida andekaid gümnasiste, kes võistlevad rahvusvahelistel olümpiaadidel. Ta palus minult kommentaari omatehtud kokkuvõttele hingamise metabolismist. Seda olümpiaadide tarbeks kirjutatud teksti lugedes nägin otsekohe, et kui Kalle oleks nõus olema kaasautor, saaksime hingamise biokeemia esitada tõeliselt professionaalsel tasemel – mis nii ka läks. Mul on kahju, et Kalle Kipper ei nõustunud panema oma nime niisuguse raamatu kaanele, milles muuhulgas räägitakse ka molekulide rõhu energiast.

Tähtis osa selle raamatu väljakujunemisel oli retsensentidel. Tallinna Ülikooli ökoloogi-füsioloogi Elle Rajandu positiivsed kommentaarid julgustasid mind jutustavat stiili edasi arendama, pöörates tähelepanu ristviitamisele teksti osade vahel. Tartu Ülikooli molekulaar- ja rakubioloogia instituudi kaasprofessor Priit Väljamäe aitas minu laborižargooni kasutava teksti viia kooskõlla biokeemia mõistete ja terminitega. Tartu Ülikooli füüsikainstituudi kaasprofessor Koit Mauring soovitas ühtlaselt voolavat teksti liigendada, kergendamaks õppimist kordamisküsimusi ja ülesandeid lisades – nii nagu see on tehtud klassikaliselt tunnustatud õpikutes. Loodan sellega paremini hakkama saada õpiku järgmises väljaandes, seekord jõudsin kirjutada kokkuvõtted peatükkidele ja lõpus puudutada entroopia rolli mittetasakaalulises termodünaamikas.

Suure panuse raamatu kvaliteedi tõstmisse andis retsensent, kes on otsustavalt vastu raamatu avaldamisele ja seetõttu ei soovi oma nime raamatuga siduda. Vastuseks tema kriitikale sai sisse toodud aatomi kvantmehaaniline mudel, sellega tunduvalt laiendades esialgu kavandatud piire. Meie peamine vastuolu on aga selles, et mina käsitlen lahustunud ainete molekulide põrgetel tekkivat rõhku keemilisi reaktsioone otseselt tõukava jõuna, jättes rõhu entroopiaga sidumata. Selles võtmes avaneb selgemalt ka vedelike füüsikaline olemus, sealhulgas rakkude osmootne rõhk. Teades, kui raske on taibata ainuüksi energia olemust, püüdsin harvemini kasutada sõnu „entalpia“ ja „entroopia“.

Raamatut on rahaliselt toetanud Eesti Vabariigi Haridusministeerium ja Tartu Ülikool, kusjuures tahaksin mainida Triinu Putnikut, kes rahulikult lahendas autori ja retsensendi erimeelsused. Suur tänu Tartu Ülikooli rektorile

Toomas Asserile ja tehnoloogiainstituudi juhtidele Mart Ustavile ja Reet Kurele, kes on võimaldanud mul töötada mõnusas kabinetis ja kasutada ülikooli internetiteenuseid, kuigi olen juba ammugi emeriteerunud. Aitäh Hiie Ivanovale vaimukate pilapiltide eest! Et need nii täpselt peegeldavad minu mõtteid, näitab, et oled asjast aru saanud. See annab lootust, et aru saavad teisedki lugejad.

Tänan Tiiut armastuse, usu ja toetamise eest, mis on võimaldanud mul täielikult tööle pühenduda kuuekümne kahe abieluaasta jooksul.

Agu Laisk

SISUKORD

1. ELU ILU **19**

2. MÕTLEMISE MATEMAATIKA **26**

2.1. Tean ja mõistan 26

2.2. Eksperiment ja teooria teaduses 27

2.3. Meie mõtlemine: footoni ja aatomi mudelid 31

2.4. Loogiline ja matemaatiline teooria 35

2.5. Funktsioonid 36

2.5.1. Astmefunktsioonid 36

2.5.2. Pöördvõrdelised astmefunktsioonid: ensüümikineetika ja väljatugevus 38

2.5.3. Eksponentfunktsioon 40

2.5.4. Logaritm 45

2.5.5. Spektrofotomeetria põhitõed 46

2.6. Esimest järku diferentsiaalvõrrandid 48

2.7. Teist järku diferentsiaalvõrrand – võnkumised 54

2.8. Osatuletistega diferentsiaalvõrrand – lained 56

2.9. Elektromagnetiline lainetus 62

2.10. Lainete liitumine 66

2.10.1. Seisulaine 66

2.10.2. Laine versus osake 68
2.11. Peatüki kokkuvõte 70

3. ELEKTRONI ENERGIA 72

3.1. Kehad ja jõuväljad 72
3.2. Inertsijõud 75
3.3. Liikumine, kiirus, kiirendus 76
3.4. Newtoni kolm seadust 84
3.5. Töö ja energia 92
3.6. Kineetilise ja potentsiaalse energia muundumine väikese amplituudiga 97
3.7. Jõuvälja geomeetria: inertne ja külgetõmbav mass 98
3.8. Elektri mõõtühikud 100
3.9. Töö arvutamine muutuva väljatugevuse korral 104
3.10. Jõud ringjoonelisel tiirlemisel: elektroni kineetiline energia 106
3.11. Kosmiline energia 111
3.12. Mateeria lainelised omadused: vesiniku aatomi energianivood 114
3.13. Elektroni lainemehaanika 120
3.14. Elektronlaine potentsiaaliaugus. Energia kvantimine 123
3.15. Elektroni lainetus vesiniku aatomis 126
3.15.1. Schrödingeri võrrand vesiniku aatomis 128
3.15.2. Kvantarvud ja elektronorbitaalid vesiniku aatomis 129
3.15.3. Elektroni leidumise tõenäosus 145
3.16. Mitme elektroniga aatomid 152
3.17. Molekulide moodustumine 159
3.18. Lewise sümbolid 167
3.19. Sissejuhatus biokeemiliste reaktsioonide analüüsi 173
3.20. Peatüki kokkuvõte 178

4. SOOJUSE ENERGIA 182

4.1. Aine gaasiline olekufaas. Mooli mõiste 185

4.2. Gaasi olekuparameetrid, ideaalse gaasi olekuvõrrand 187

4.3. Atmosfäär, õhurõhk 191

4.4. Gaasi molekulaarkineetiline mudel 193

4.5. Temperatuuri seos molekulide kineetilise energiaga 196

4.6. Molekuli liikumise vabadusastmed, erisoojusmahtuvus 198

4.7. Adiabaatne protsess 200

4.8. Entroopia, vabadusastmete arv 201

4.9. Vedeliku olemus ja osmootne rõhk 203

4.10. Molekulide rõhuga (kontsentratsiooniga) seotud energia 212

4.11. Biomembraani energiseeritus: Nernsti potentsiaal 217

4.12. Keemilise reaktsiooni energeetiline efekt: vabaenergia ja keemiline potentsiaal 223

4.13. Molekulide energia ja kiiruse Maxwelli-Boltzmanni jaotus 230

4.14. Keemilise reaktsiooni kiirus ja tasakaal: Boltzmanni tegur 233

4.15. Ebasümmeetrilised reaktsioonid. Rõhuenergia tähendus ATP sünteesil 237

4.16. Keemilise sideme energia 240

4.17. ATP „energiarikka“ sideme olemus 243

4.18 Sissejuhatus ainevahetusse: bioloogilise energiaringe potentsiaaliskaala 244

4.19. Peatüki kokkuvõte 248

5. FOTOSÜNTEESI VALGUSREAKTSIOONID 253

5.1. Fotosüntees kui elu energia- ja aineringe algus 253

5.2. Fotosüntees lihtsa reaktsioonina 257

5.3. Miks peab fotosüntees olema keerulisem kui selle võrrand? 260

5.3.1. Valgus ei neeldu vees – vaja on pigmenti 260
5.3.2. Elektronide generaator – vee lagundaja 262
5.3.3. Valgusenergia püüdmiseks on vaja väga palju klorofülli 263
5.3.4. Substraadi CO_2 kontsentratsioon on madal 267
5.4. Fotosünteesiaparaadi üldine ehitus 268
5.4.1. Taimede lehed ja õhulõhed 268
5.4.2. Lehe mesofüll ja taimeraku ehitus 272
5.4.3. Kloroplastid 274
5.4.4. Fotosünteesi kvantsaagis: kaks fotosüsteemi järjestikku 277
5.5. Fotosünteesi võtmereaktsioonid põhjalikumalt 280
5.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs 281
5.5.2. Fotosüsteemidest 283
5.5.3. Fotosüsteem II 287
5.5.4. Fotosüsteem I 292
5.5.5. Vee lagundamise molekulaarmehhanism 295
5.5.6. Elektroni ja prootoni koostransport 298
5.5.7. Difundeeruv elektronikandur kinoon 299
5.5.8. Tsütokroom b_6f ja Q-tsükkel 302
5.5.9. Ferredoksiin ja NADPH 308
5.6. ATP süntees ja ATP süntaas 311
5.6.1. ATP sünteesi mehhanism 311
5.6.2. Elektroni-prootoni-ATP suhe fotosünteesis 317
5.6.3. Prootonite fond ja elektronitranspordi „fotosünteetiline kontroll“ 322
5.7. Fotosünteesi regulatsioonist 327
5.7.1. Fotosünteesi mõõtmine 327
5.7.1.1. CO_2 ja O_2 gaasivahetus 327
5.7.1.2. Klorofülli fluorestsents ja elektronikandurite neeldumisspektrid 329

5.7.2. Ergastuse mittefotokeemiline kustutamine 332
5.7.3. Klorofülli tripletne ja hapniku singletne seisund ning nende vältimine 334

6. FOTOSÜNTEESI PIMEREAKTSIOONID 340

6.1. Süsihappegaas on tähtis kasvuhoonegaas 341
6.2. Süsihappegaasi ringe atmosfääris 343
6.3. Süsihappegaasi teekond õhust lehte, rakku ja kloroplasti 345
6.4. Kromatograafia põhimõte 355
6.5. Süsiniku fotosünteetiline taandamine 358
6.6. Süsiniku taandamise Calvini-Bensoni tsükkel 361
6.7. Ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaas-oksügenaas 366
6.8. Süsinikühendite oksüdatsiooni glükolaadirada 369
6.9. Ribuloos 1,5-bisfosfaadi karboksüülimise biokeemia 374
6.10.1. Rubisco valgu struktuur 378
6.10.2. Rubisco aktivatsioon 380
6.10.3. Rubisco aktivaas 381
6.10.4. Rubisco süntees 383
6.11. Gütseeraldehüüd-fosfaadi dehüdrogenaas 384
6.12. Fosfoglütseraadi kinaas 388
6.13. Transketolaas 389
6.14. Fotosünteesi lõpp-produktide süntees 390
6.15. Fotosünteesi produktide sünteesi regulatsioon 394
6.16. C_4-fotosüntees 399
6.16.1. C_4-metabolism on keemiline süsihappegaasi pump 399
6.16.2. Fosfoenoolpüruvaadi karboksülaas 401
6.16.3. Malaadi dekarboksülaas ehk malaatensüüm 405
6.16.4. Püruvaadi P_i-dikinaas 406
6.16.5. C_4 fotosünteesi tüübid 407

6.16.6. CO_2 assimilatsioon tsüanobakterites ja vetikates 415
6.17. Peatüki kokkuvõte 417

7. HINGAMINE – GLÜKOLÜÜS 422

7.1. Hingamise energeetiline mõte 422
7.2. Kohastumised evolutsiooni käigus 427
7.3. Vereringe ja hemoglobiin 430
7.4. Glükoosi transport 433
7.5. Glükoosi ärakasutamine – glükolüüs 435
7.5.1. Reaktsioon 1: glükoosi fosforüülimine 435
7.5.2. Reaktsioon 2: glükoos-6-fosfaadi isomeriseerumine fruktoos-6-fosfaadiks 439
7.5.3. Reaktsioon 3: fruktoos-6-fosfaadi täiendav fosforüülimine 440
7.5.4. Reaktsioon 4: fruktoosi lõhestamine kolmesüsinikulisteks suhkruteks 441
7.5.5. Reaktsioon 5: dihüdroksüatsetoonfosfaadi isomeriseerumine 442
7.5.6. Reaktsioon 6: fosfaatrühma sidumine glütseeraldehüüdi oksüdeerimisel 443
7.5.7. Reaktsioon 7: esimene substraatne fosforüülimine 446
7.5.8. Reaktsioonid 8 ja 9: isomeriseerimine ja dehüdreerimine 448
7.5.9. Reaktsioon 10: teine substraatne fosforüülimine 450
7.6. Glükolüüsis saavad alguse mitu organismile tähtsat sünteesirada 452
7.7. Käärimisreaktsioonid 452
7.7.1. Käärimine on vajalik oksüdeeritud NAD^+ taastootmiseks 452
7.7.2. Piimhapekäärimine 453
7.7.3. Etanoolkäärimine 454
7.8. Kas käärimisega lõppevas glükolüüsis toimub suhkrute oksüdeerimine? 457

7.9. Piimhapekäärimine inimese füüsilise pingutuse korral 460
7.10. Glükoneogenees 462
7.11. Glükolüüsi regulatsioon 468
7.11.1. Ensüümide katalüüsivõime muutmiseks on mitu võimalust 469
7.11.2. Fosforüülimine muudab ensüümi töövõimet 469
7.11.3. Ensüümide aktiivsuse allosteeriline regulatsioon 469
7.11.4. Fruktoos-2,6-bisfosfaat vahendab hormoonide mõju süsivesikute ainevahetusele 472
7.11.5. Hormoonid ja glükolüüs 477
7.11.6. Insuliini roll 478
7.11.7. Glükagooni roll 481
7.12. Peatüki kokkuvõte 482

8. TSITRAADITSÜKKEL 486

8.1. Tsitraaditsükkel toimub mitokondris 487
8.2. Tsitraaditsükli üldskeem 489
8.3. Tsitraaditsükli ettevalmistav faas – atsetüülkoensüümi A moodustumine 491
8.3.1. Karboksüülrühm eemaldatakse püruvaadilt enne tsitraaditsüklit 491
8.3.2. Karboksüülrühma eemaldamises osaleb koensüüm A 492
8.3.3. Karboksüülrühma eemaldamine on keeruline reaktsioon 494
8.4. Tsitraaditsükli reaktsioonid 497
8.4.1. Reaktsioon 1: tsitraadi moodustumine 497
8.4.2. Reaktsioonid 2 ja 3: tsitraadi isomeriseerumine isotsitraadiks läbi *cis*-akonitaadi 500
8.4.3. Reaktsioon 4: isotsitraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine α-ketoglutaraadiks 503
8.4.4. Reaktsioon 5: α-ketoglutaraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine 504

8.4.5. Reaktsioon 6: substraatne fosforüülimine tsitraaditsüklis 509
8.4.6. Reaktsioon 7: suktsinaadi oksüdeerimine fumaraadiks 509
8.4.7. Reaktsioonid 8 ja 9: malaadi moodustumine ja oksüdeerimine 511
8.5. Tsitraaditsükkel on erinevate metabolismiradade ristumiskoht 512
8.6. Tsitraaditsükli redoksbilanss 516
8.7. Peatüki kokkuvõte 517

9. ELEKTRONITRANSPORT HINGAMISEL 523

9.1. Hingamise eletronitranspordiahelast üldiselt 525
9.2. Elektronikandurid hingamisahelas. 529
9.3. Kompleks I 531
9.4. Prootoni transpordi hüpoteetiline mehhanism kompleksis I 537
9.5. Kompleks II 541
9.6. Kompleks III 542
9.7. Tsütokroom c 546
9.8. Kompleks IV 547
9.9. Hapniku veeks taandamise mehhanism 551
9.10. Prootonite pumpamine kompleksis IV 557
9.11. ATP energeetika 562
9.12. ATP moodustumine 564
9.13. ATP transport maatriksist tsütosooli 572
9.14. P/O suhe kui oksüdatiivse fosforüülimise põhiparameeter 574
9.15. ATP/ADP suhe 576
9.16. ATP sünteesi energeetiline kasutegur 578
9.17. Peatüki kokkuvõte 580

10. LÕPETUSEKS **584**

10.1. Üldine entroopia ja kohalik negentroopia 584

10.2. Elu tõukav jõud 588

10.3. Ainevahetuse eriaktiivsus. *Homo sapiens*'i erilisus 592

10.4. Elu erilised jõud 596

ALLIKAD **599**

REGISTER **603**

AUTORIST **613**

1. ELU ILU

Oma silmaga nähes munast kooruvat tibu lihtsalt ei saa jätta imestamata, kuidas küll sellest vormitust püdelast massist – ja täiesti iseenesest – kujunes välja nii ilus olend? Missugused jõud küll sundisid aatomeid ja molekule üksteise suhtes niimoodi kindlatesse asukohtadesse paigutuma?



Mis jõud sunnivad muna molekule tibuks joonduma?

Põhihariduselt füüsikuna tekkis autoril soov mõista neid biomolekulaarseid jõudusid ühtses süsteemis teiste maailmas mõjuvate jõududega. Füüsikalised arusaamad seletavad maailma olemust alates elementaarosakestest kuni kosmiliste mõõtmeteni, pööramata seejuures erilist tähelepanu niisugusele pisinähtusele nagu seda on Elu. Kvantmehaanika üldprintsiipide kohaselt on kõik kõigega seotud, kõike võib kujutleda võrrandite süsteemina – nii ka eluprotsessides osalevaid molekule. Kvantvõrrandid kirjeldavad aine mikroosakeste lainelist olemust väga väikestes ruumi- ja ajamõõtudes. Suuremate kehade käitumine liitub kokku neist väikestest, keskmistudes kaotades mikrodetaile, aga selgemalt esile tuues uusi, molekulide kollektiivis kehtivaid üldisemaid reegleid. Kirjeldatava ainehulga suurenemisel läheb kvantmehaanika sujuvalt üle Newtoni mehaanikaks, mida on lihtsam mõista kui kvantmehaanikat, sest see ignoreerib mateeria laineomadusi.

Elusates objektides on ainet piisavalt palju, et kvantmehaanika kõrvale jätta, aga seegi oleneb püstitatud küsimusest. Igapäevaelus mõtestame peamiselt kehamassiga võrreldavate suurte masside liikumisi. Näiteks, kuidas saab lind lennata, kui kaua ta seda teha jõuab? Kui kõrgele saaks viia teivashüppe maailmarekordi – kas küsimus on ainult teiba pikkuses? Miks tõuseb vesi juurte kaudu puude latvadeni ilma pumbata? Elu olemuse mõistmine areneb aga detailide suunas –

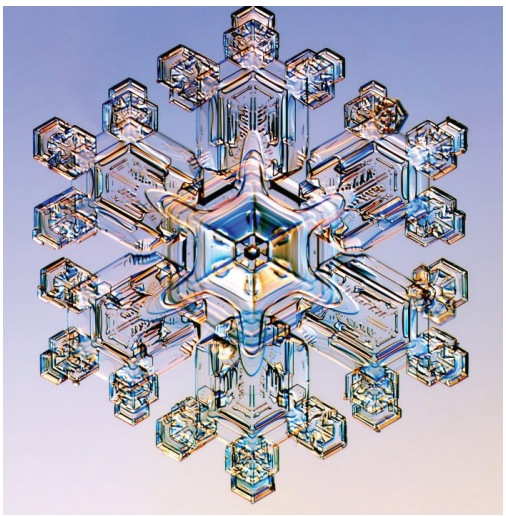
igal struktuurse organisatsiooni tasemel toimuvad protsessid põhinevad seadustel, mis on määratud aste allpool, väiksemate koostisosade poolt. Tänapäeval oleme jõudnud molekulaarbioloogiasse – imetlusväärsed on edusammud geenide molekulaarse struktuuri ja nendega seotud protsesside mõistmisel. Molekulid aga alluvad kvantmehaanika seadustele. Siin avaldub looduse teadusliku tunnetamise probleem – vastuolu mõistmise täpsuse ja uuritava süsteemi keerukuse vahel.

Kvantmehaanika võrrandid lahenevad täpselt ainult kahe keha vastastikuse mõju kohta, näiteks nagu see on elektroni ja prootoni puhul vesiniku aatomis. Keerukamate süsteemide jaoks kasutatakse mitmesuguseid numbrilisi lähendusi, milles osalevad küll põhimõttelised kvantmehaanilised parameetrid, kuid juba ligilähedaselt, mitte enam täpsete arvuliste väärtustena. Äärmuslikult lihtsustatud lähend olekski Newtoni mehaanika – seda juhul, kui energiat võiks vaadelda laias skaalas pidevana, ignoreerides selle kvantiseeritust. Selles raamatus pöörame tähelepanu protsesside põhimõttelisele mõistmisele. Enne kui läheme võnkevõrrandite omaväärtuste juurde, püüame mõista elektroni energiat aatomi planetaarse mudeli kaudu, kujutledes elektrone tiirlevana tuuma ümber nagu planeedid ümber Päikese. Mehaanikaprotsesside selgitustes loobume sageli kolmemõõtmelise ruumi matemaatilisest keerukusest, piirdudes enamasti ühemõõtmelise juhuga. Näiteks vaatleme kvantmehaanilise lainena kõigepealt ühemõõtmelist orbitaali, enne kui asume rinda pistma kolmemõõtmelise Schrödingeri võrrandiga. Eeldame, et lugeja ehitab kolmemõõtmelise kujundi oma ettekujutuses ise – mis võib tegelikult olla lihtsam kui pusida läbi geomeetria valemiteräga.

Juttu ajades kasutatakse tihti sõna „energia“, mõnikord susatakse sisse ka „entroopia“, mis mõlemad on väga keeruka sisuga mõisted. Püüame nende sisu avada nii sügavalt kui võimalik, alustades jõu mõistest kui energia komponendist. Kui hauduvas munas molekulid organiseerusid ümber, moodustades lõpuks tibu, siis jõud ongi see miski, mille sunnil aatomid ja molekulid võtsid uue asukoha. Meie muna-kana-probleem taandub küsimusele, missugused jõud põhjustasid rebu juhuslikult paiknevate aatomite ja molekulide ümberasetumise uude struktuuri, mille tunneme ära kui tibu? Sellega sarnane nähtus on kristalliseerumine, kus vedeliku molekulid leiavad igaüks oma koha, moodustades tahkise – näiteks jää moodustumine veest.

Suur erinevus on aga selles, et moodustunud jäätükk (ka mäekristall või teemant) kindlasti „ei ole elus“ – see ei söö, liigu, reageeri, paljune ega sure. Me saame kergesti aru, missugune asi ei ole elus, aga määratleda, misasi on elu, ei olegi nii lihtne. Kvantfüüsik Erwin Schrödinger määratles elavat tõepoolest kui kristalli, kuid aperioodilist kristalli – niisugust, kus molekulide omavaheline asetus on kindel, aga seejuures mitte perioodiliselt korduv. Perioodiline eeskiri peab määratlema vaid vähese hulga molekulide omavahelise asetuse, suures

kristallis seesama lihtsalt kordub. Selleks vajalik vähene informatsioon peitub kristalliseeruvates molekulides enestes ja selle järgi moodustuvad struktuurid on üsna lihtsad – näiteks keedusoola kuup või teemandi tetraeeder. Üsna sarnase keemilise koostisega munadest võib aga kooruda kana-, pardi-, kalkuni- või jaanalinnutibu. Selle erinevuse määratlemiseks on vaja kusagil salvestada tohutu hulk informatsiooni, sätestamaks, missugune molekul just antud ajahetkel valmis ehitada ja kuhu kohta kristallis see sobitada. Teame nüüd, et see informatsioon peitub geenides ja just see põhjustab lapse „näokristalli" sarnasuse vanemate omaga. Aga ikkagi, ka lumehelbe struktuur on imetlusväärne, mis seal siis elavaga vahet on? Kristall on aine oleku stabiilne, staatiline seisund. Elu aga ei ole kestev seisund, elu on protsess, millega vastavuses kujuneb välja selles osalevate molekulide omavaheline asetus.

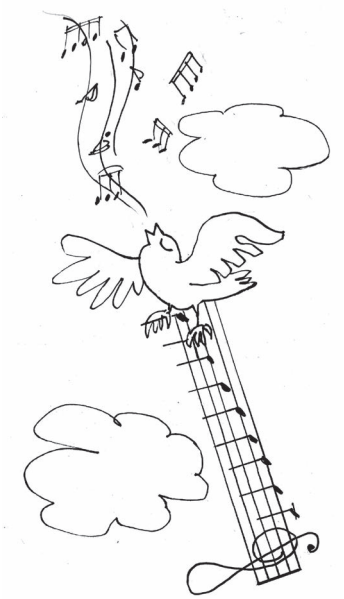


Joonis 1.1. Ka lumehelbes kujundavad vee molekulide vahelised jõud imeilusa struktuuri.

Staatilises tasakaalus olev süsteem võib niimoodi eksisteerida kuitahes kaua, sest temas osalevad osakesed on asetunud jõudude tasakaalu seisundisse – kõik elektronid, aatomid ja molekulid on leidnud asukoha, kus neile mõjuvad jõud on omavahel tasakaalustunud. See on stabiilne, elutu seisund. Kujutlegem nüüd midagi samuti stabiilselt paigalpüsivat, kuid elavat. Kui dirigent Eri Klas ja olümpiasangar Jaan Talts teineteise kätt maha surusid[1], siis olid mõlemad näost punased nagu rasket tööd tehes, aga mõnda aega ei toimunud mingit liikumist – see tähendab, jõud oli küll tugev, aga tööd ju ei tehtud. Lõõritav lõoke oleks nagu kinnitatud taevasse – tema asukoht ei muutu, kuigi gravitatsioonijõud mõjub.

Samamoodi paigal püsiks graniitalusele tõstetud pronkskuju või tammi taha kõrgele paisutatud vesi, aga mingit tahket alust või tammi ju ei ole. Niisuguses dünaamilises olekus on tasakaalustatud pigem kaks liikumist – iga väike kukkumine tiibu tõstes kompenseerub kohe tõusmisega tiibu alla vajutades. Ka lihaskiududes tähendab mingi keskmine pingutusseisund pigem tihedamaid või hõredamaid järske kokkutõmbeid, et vahelduda lõdvestusperioodiga. Kui peaks juhtuma, et taksidermist teeb kord sellestsamast lõokesest topist, toetab ta sirutatud tiivad kahele kastile ja ka nüüd püsib linnu keha stabiilselt õhus kastide

[1] Paavo Kanguri raamatust „Eriline Eri Klas" (Kunst 2014)

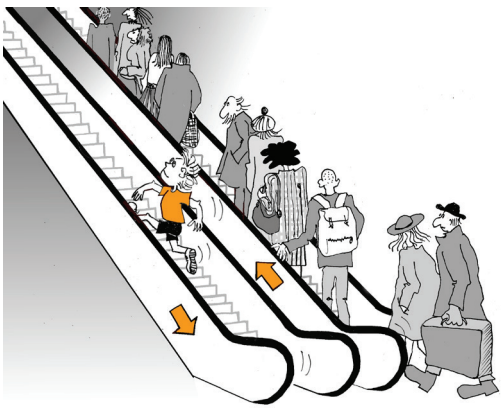


Lõoke heliredelil.

vahel. Aga lind on surnud. Võtke viiekilone kaalupomm väljasirutatud kätte – kui kaua te suudate nõnda hoida? Mitte väga kaua. Asetage käsi lauale, pomm ikka peos, ja nüüd võib seda seisundit säilitada kaua, kuigi pomm on niisama kõrgel ja niisama liikumatu nagu ennegi. Nendes näidetes asendati dünaamilises tasakaalus olevad üles-alla liikumised paigalseisuga keha aatomite ja molekulide vaheliste jõudude staatilises tasakaalus.

Nagu öeldud, on kehade füüsikaline stabiilne seisund lähedal energia miinimumile, mille puhul kõik mikroosakesed keha sees ja ka keha ise on leidnud asendi, kus kõik jõud – nii osakestevahelised keha sees kui ka kehale mõjuvad välised jõud – on omavahel tasakaalustunud. Lõoke aga hülgas mugava tasakaaluseisundi maapinnale toetuvas pesas, ta *tahtis* tõusta kõrgele taevasse. Energia kasutamise mõttes oleks olnud mõistlik ronida üles redelit mööda, nii et linnu jala molekulid saaksid elektronidevahelise elektrilise tõukejõu vahendusel pidevalt tasakaalustuda redeli molekulidega ehk lihtsalt öeldes – toetuda redelipulgale. Siis oleks energiat kulunud küll tõusmiseks, kuid mitte pidevalt üleval olemiseks. Redel on aga eriline struktuur, mille valmistamiseks lõokese kui elusolendi sisemine keerukus, tema *evolutsiooniline arengutase* veel võimeline ei ole. Lõokese „struktuuris“ seevastu arenesid tiivad, millega saab õhku allapoole lükates iseennast ülespoole lükata. Nendega tuleb küll pidevalt tööd teha isegi õhus paigal püsimiseks, aga need on alati otsekohe käepärast võtta, võimaldades ohu korral kiiresti põgeneda (muuta oma asendit ruumis) ilma redeli ehitamiseks aega kulutamata. *Kohastumine* ellujäämise nimel annab sageli eelised energeetiliselt vähem efektiivsele, kuid kiirele paindlikkusele.

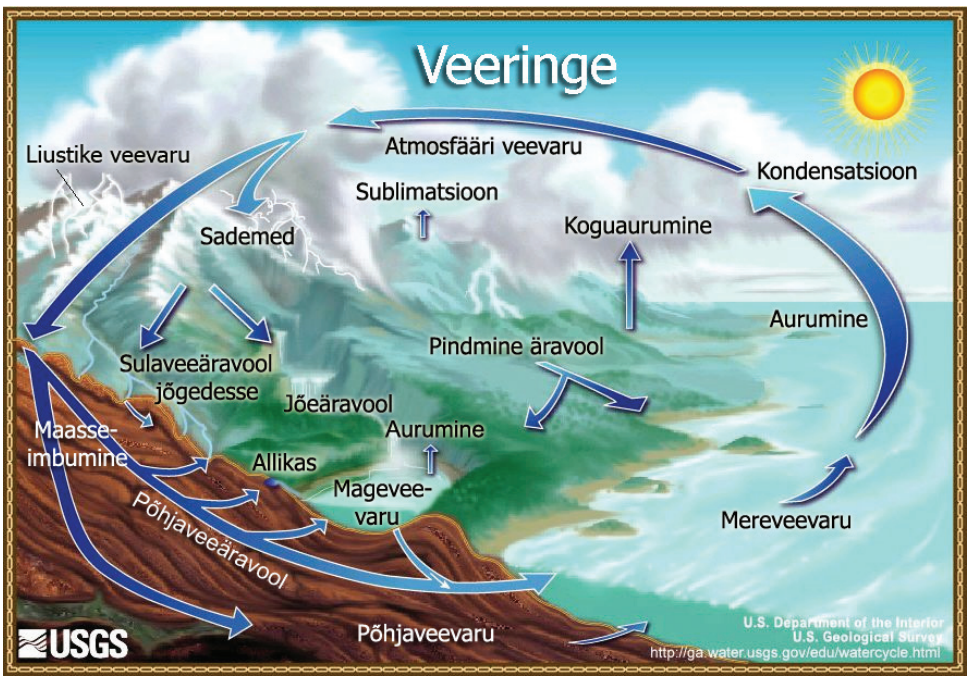
Võtame selle jutu kokku veel ühe piltliku näitega, mille kohaselt Elu on püsimine laskuval eskalaatoril. Selleks



et seal püsida, tuleb pidevalt ülespoole sammuda, vähemalt niisama kiiresti kui eskalaator laskub. Mõned jõuavad rohkem tööd teha ja suudavad isegi kõrgemale tõusta – nende „elutase“ tõuseb. Allapoole vajujad hakkavad lähenema elu lõpule – staatilise tasakaalu seisundile. Iga olend sammub läbi omaenda elu isiklikul eskalaatoril, aga ette võib kujutada ka suurt eskalaatorit, mis määrab rahva, liigi ja elusloodu arengutaset laiemas mõttes.

Pidev sammumine elu eskalaatoril vajab jõudu, tuleb teha tööd, *kulub* energiat. Mõned inimesed või üldse mõned elusolendid on „energilisemad“ kui teised. Tavaliselt järeldame me seda nende käitumise, liigutuste või muude reaktsioonide kiiruse järgi. On ka selge, et suurematel loomadel on rohkem jõudu, millest järeldame, et nemad on siis ka energilisemad. Aga kas suuremate loomade „eskalaator“ laskub niisama kiiresti kui väiksematel? Kas varblane, kes lennates teeb kümme lööki sekundis väikeste tiibadega, on vähem „energiline“ kui luik, kes oma suurte tiibadega jõuab teha vaid paar lööki sekundis? Ja mis toimub taimedes, kes ise küll ei liigu, aga puid põletades võime tuba soojendada, nii et puuhalg on siiski mingil keemilisel viisil „energiline“?

Organismide energiakasutust iseloomustab nende toitumine – see on igapäevaselt vajalik energiahulk, mis kindlustab stabiilsuse. Näiteks inimese päevane energiatarve on umbes 3000 kcal.



Joonis 1.2. Veeringe looduses

Võrdluseks: 1 kg leiba annab 2150 kcal, 1 kg bensiini aga hoopiski 11 000 kcal. Ometi eelistame me süüa leiba ja teisi maitsvaid toiduaineid, selle asemel et piirduda 300 grammi bensiiniga päevas. Erinevus on võimalustes, kuidas muundada ainetes peituvat keemilist energiat meie lihaste liikumise energiaks või aju närvienergiaks. Füsioloogilise mootori tööpõhimõte erineb auto mootori omast kardinaalselt. Kui auto mootoris muundub bensiini keemiline energia kõigepealt soojuseks ja soojusenergia muundub „kasulikuks tööks", siis füsioloogilises mootoris soojuslik vaheaste puudub. Elusas struktuuris elektronidele toimivad elektrijõud organiseeritakse „kasulikku" suunda, vältides hajunud suundadega soojuslikku vaheolekut. Meenuvad ka jutud „energiaväljadest" ja „energiasammastest", mis olevat mõnes kindlas kohas või kindla kujuga ehitise sees, ja sellest, et mõni inimene olevat võimeline „imema teise inimese energiat". Selles raamatus me niisuguste paranähtuste olemust veel ei mõista, küll aga selgitame, mida tähendab elusolendi energilisus, kuidas see on seotud molekulide keemilise energiaga, soojuse ja valgusenergiaga looduses.

Bioloogiline energiaringe algab Päikese energiast, mille „neeldumine" – see tähendab ülekandumine molekulidesse – põhjustab muutusi nende struktuuris. *Ergastatud* ehk muutunud struktuuriga molekulid osalevad eluprotsessides, millele energiat edasi andes nad kaotavad oma energiarikkama oleku. Bioloogilise energiaringe põhimomendid on sarnased näiteks vee energiaringega looduses. Neeldunud päikesekiirgus soojendab vett ookeanides. Soojenedes vesi aurustub ja aur kerkib kõrgele, kondenseerudes pilvedes. Suurem osa vett langeb vihmana ookeani tagasi, kus langeva vee energia muundub uuesti soojuseks. Osa veest aga sajab mägedes ja kõrgematel platoodel, kus koguneb jõgedeks, mis voolavad allamäge. Mõnele jõele on inimesed ehitanud vesiveski, mõnele koguni võimsa hüdroelektrijaama. Nendes ehitistes muundub osa alla voolava vee energiast mehaaniliseks tööks, mida rakendatakse vilja jahvatamiseks, metallide töötlemiseks ja paljudeks teisteks eluvajadusteks. Selles näites on oluline päikeseenergia toimel suure koguse vee tõstmine ja selle alla langemisel osa energia „kinni püüdmine" eesmärgiga seda eluprotsessides ära kasutada.

Bioloogiline energiaringe on vee ringega sarnane, erinedes ainult tõstetava substantsi – milleks on elektronid – ja allapoole tõmbava jõu poolest, milleks on gravitatsioonijõu asemel elektrijõud. Vastavalt vee *kõrgus maapinnast* asendub elektroni *kaugusega aatomituumast*. Taimede fotosünteesis põhjustab valgusenergia vee lagunemise ja elektroni eemaldumise hapniku tuumast. Kohese tagasilangemise vältimiseks salvestatakse elektron süsihappegaasi molekulile, moodustamaks suhkru. Hingamise käigus suhkur lagundatakse ja eraldunud elektron suunatakse hapnikule, moodustamaks uuesti vee. Elektroni tagasilangemine hapnikule toimub aga läbi keeruka molekulaarstruktuuri, mille turbiinisarnane osa sünteesib adenosiintrifosfaati ATP. See oleks nagu koht, kus talumees

vahetab oma põllu- ja karjasaadused rahaks. ATP molekul on energeetiline valuuta eluprotsessides DNA sünteesist ja metabolismi biokeemiast kuni lihaste, närvide ja aju funktsioonini, määrates toimuvate reaktsioonide suuna ja kiiruse.

Selguse saamiseks nendes keeruka molekulaarse sisuga bioenergeetilistes nähtustes alustame energia mõistest endast. Kuigi energia on laialt kasutatav sõna, ei ole selle sisu sugugi mitte lihtsalt taibatav. Kuna selles sisalduvad jõu ja liikumise mõisted, tuleb alustada hoopiski nendest füüsika alustaladest. Ja kui mängu tulevad veel matemaatilised valemid, siis paneb nii mõnigi lugeja selle koha peal raamatu kinni. Aga mõtelgem siiski.

Mõtlemise vastu ei ole kellelgi midagi, sest see on võime, mis on inimesest teinud selle, kes ta looduses on. „Mõtelda on mõnus," arvas Hando Runnel. Matemaatika ei ole aga midagi muud kui loogilise mõtlemise noodikiri. Jah, ka nooti ei tunne igaüks, aga muusikat armastame. Elementaarse noodikirja põhiõpe käib koolihariduse juurde ja seesama käib ka matemaatika kohta. Ometi ei tee liiga veel üks kord üle vaadata teadusliku mõtlemise loogika ja sinna juurde kuuluva matemaatika põhitõed.

2. MÕTLEMISE MATEMAATIKA

Tõde on kõige valem
Heino Mart Laisk, s 1961

2.1. Tean ja mõistan

Füüsikat ja keemiat peetakse sageli matemaatiliseks teaduseks, mis võib olla hirmutav. Tänapäeva bioloogiaski ei saa populatsiooni geneetikat mõista ilma Mendeli seadusi arvutamata. Aga nendes teadustes ei ole peamine mitte matemaatika, vaid valemeid kasutatakse kui mõtlemise loogika kompaktset kirjalikku esitusviisi. Matemaatiline on vaid üks teadus – matemaatika ise. Loodusteadusi on võimalik mõista ka matemaatikat kasutamata, vähemalt kvalitatiivselt, mittearvuliselt. Matemaatiline valemite keel on aga mugavalt rakendatav lihtsate arvuliste seoste kompaktseks kirjeldamiseks.



Vajalikud arvutused.

Näiteks teades, et auto läheneb tänaval kiirusega 50 km h^{-1} ja asub praegu minust umbes 50 m kaugusel, saan ma peast arvutada, et ta jõuab minuni

$t = s/v = 50 / (50 \cdot \frac{1000}{3600}) = 3{,}6$ sekundi pärast.

Kui ma kõnnin kiirusega 5 km h^{-1}, kulub mul 10 m laiuse tänava ületamiseks

$t = 10 / (5 \cdot \frac{1000}{3600}) = 7{,}2$ s.

Järeldan, et mul ei ole otstarbekas tänava ületamist alustada, sest jään auto alla just tee keskpaigas. Kas ma aga kõnniteel seistes ikka teen need arvutused? Kindlasti mitte, vaid mõttes ma kujutlen kvalitatiivselt, piltlikult, kuidas auto jätkab oma

liikumist, kuidas mina astuks üle tee, ja ma näen vaimusilmas, kuidas auto sõidaks mulle otsa.

Niisugune kujutlemine ongi *välismaailma modelleerimine meie ajus*. Seesama ongi *mõtlemine*. Looduses toimuva mõistmiseks ei ole vaja valemeid ega konspektilehtedele kirjutatud lauseid endale ette manada, vaid tuleb kujutleda protsesse, kehasid ja nende liikumisi. Ei ole suur häda, kui me kujutleme aatomit või molekuli teistsugusena kui see tegelikult on. Suurem on häda, kui me seda üldse ette ei kujuta. Tõsi, suure hulga aatomite-molekulide liikumise ettekujutamine võib olla raske, aga veel raskem oleks nende matemaatiline kirjeldamine. Nagu öeldud, kvantmehaanikas on analüütiliselt täpselt lahendatud vaid kahe keha vastastikmõju probleem. Kolme või enama keha puhul tuleb juba kasutada lähendusmeetodeid, milles matemaatika ja loogiline ettekujutus põimuvad.

Niisiis, *protsesside mõistmiseks tuleb just neidsamu protsesse modelleerida – ette kujutada – mitte meelde tuletada valemeid või lauseid, mis nende kohta käivad*. Selles seisnebki erinevus sõnade *tean* ja *mõistan* tähenduses. Me teame fakte – et see või teine asi *on just nii*. Mõistame aga seoseid ja protsesse – et kui see asi oleks nii, siis too asi oleks naa. Näide teadmistest on kilvarite kiired vastused „Kuldvillaku" telesaates. „Mnemoturniiris" aga on aega ja ilus on kuulata, kuidas loogilise arutelu – mõtlemise – teel jõutakse õige vastuseni ka siis, kui seda mitte keegi meeskonnast esialgu ei tea. Vastus, mida ei tea, *mõeldakse välja*. Õige vastuse väljamõtlemine „Mnemoturniiris" on vaid mäng, õige käitumise väljamõtlemine igal elujuhtumil on elu mõistmine. Mõistmine võimaldab kiiresti teha ligikaudseid otsuseid. Meie näites tänava ületamise kohta hindasin vaid ligikaudselt auto kiirust ja tänava laiust – kuigi viimase kohta oleksin saanud täpse väärtuse ka linnavalitsusest või vaadates riigi seadustest sõiduraja kohustusliku laiuse. Tähtis ei ole lahendi väike viga, vaid see, et ma olen ikka veel elus.

Selle raamatu eesmärk on muuta koduselt harjumuspäraseks looduse mõistmine palju laiemalt kui see on vajalik vaid liikluses. Mõnus on mõtelda end footoniks, tungida aatomi sisse, sättida ennast molekulide vahele – siis *mõistame* seda, mis meie ümber on. Niisuguste sõnade nagu töö, energia, potentsiaal, soojus, temperatuur jne tähendus muutub piltlikuks – aga pildid hakkavad meie peas muutuma ja liikuma, kujunedes protsessideks. Need on mõistetud, *neist on aru saadud*.

2.2. Eksperiment ja teooria teaduses

Mõistmise ja teadmise dialektika (vastuoluline ühtsus) on tihedalt seotud teoreetilise ja eksperimentaalse teaduse dialektikaga. Me saame oma teadmised loodusest faktidena, mis registreeritakse *vaatluste* ja *katsete* (eksperimentide) tulemustena. Vaatlused, olgu astronoomilised või ökoloogilised, on looduses iseenesest toimuvate protsesside passiivne

registreerimine, nende jälgimine. Eksperiment on aktiivne vahelesegamine looduslikesse protsessidesse, tahtlikult muutes nende toimumise tingimusi. Eksperiment ja vaatlus annavad meile *teadmise*, mis toimub uuritavate objektidega kas looduslikes või meie poolt muudetud tingimustes. Astronoomilisest vaatlusest saame teada, et tähelt tuleb meieni mingi intensiivsuse ja spektraaljaotusega valgus, bioloogiakatses mõõdame, et bakterirakud kasvavad meie toitesegus just niisuguse kiirusega. Need on *faktid* ehk teadmised, mis iseloomustavad seda – ja ainult seda – konkreetset situatsiooni, milles katse või vaatlus tehti.

Kui aga soovime ennustada midagi üldisemalt, näiteks kui pika aja pärast see täht (meie Päike) plahvatab supernoovana või kuidas mingi geeni mutatsioon mõjutaks bakteriraku jagunemist, siis nendest andmetest seda vastust ei saa. Kui bakterite paljunemise kohta saaks ju teha ka vastava katse, siis Päikese plahvatuse puhul oleks seda juba hilja vaadelda. Kui me oleme tõesti *mõistnud* tähe evolutsiooni ja raku elutsüklit, siis peaksime olema võimelised *teoreetiliselt* ennustama nii raku jagunemist kui ka tähe plahvatust. Ennustada saab teooria alusel, mis oma olemuselt on mudel meie peas, kas ainult loogiline või siis ka matemaatiline. *Teooria on loodusliku protsessi peegeldus, loodusliku protsessi mudel meie mõtlemises*. Teooria on tunnetuse, mõistmise täiuslikem etapp. Kuidas aga tekib teooria meile teada olevate katse- ja vaatlustulemuste kaudu?

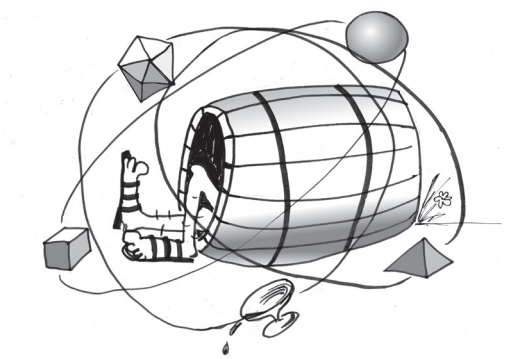


Teooria on mõttekujutlus.

Vaatlused ja katsed annavad tulemustena teadmisi, mis on tõesed nendes olukordades, milles need vaatlused ja katsed tehti. Tuleks teha lõpmata palju katseid, et saada vastused kõigi võimalike olukordade kohta, ja ikka jääks veel lõpmata palju olukordi, mille kohta katset tehtud ei ole. Ülaltoodud näites autoga tähendaks niisugune empiiriline (katseline) lähenemine seda, et auto asukoht tuleks mõõta igal ajahetkel, sest ilma teooriata ei saa ju kuidagi teada, kus ta asub järgmise sekundi, kümnendiku, sajandiku jne pärast. Kui meil on aga teooria, mis ütleb, et auto liigub ühtlaselt ja sirgjooneliselt kiirusega 50 km h^{-1}, siis saame ennustada, kus ta asub näiteks 3,6 sekundi pärast. Kuidas aga tekkis ühtlase ja sirgjoonelise liikumise teoreetiline ettekujutus, kas selleks tehti lõpmatu palju mõõtmisi iga ajahetke jaoks?

Ei, selleks oli vaja mõõta keha asukoht ja aeg ainult liikumise kolmes punktis ja *uskuda*, et vahepeal kulus võrdsete teepikkuste läbimiseks võrdne aeg. Ühtlase sirgjoonelise liikumise üldist seaduspärasust mõõtmistulemused meile ette ei ütle, see tuleb endal välja mõtelda katse tulemusi analüüsides – antud juhul uskudes, et katsetega mitte kaetud punktides toimub liikumine kuidagi niimoodi, et keha jõuab järgmisse katsepunkti just katses mõõdetud ajal.

Siin avaldubki eksperimentaalse ja teoreetilise teadusliku tunnetuse dialektika: ühelt poolt põhineb teooria eksperimentide tulemustel, teiselt poolt *ei ole olemas reeglit ega seaduspärasust, mille järgi eksperimentide tulemustest tuletada teooria*. Teooria on protsessi niisugune loogiline (või matemaatiline) mudel, mis on kooskõlas kõigi olemasolevate katsetulemustega – mis tähendab, et teooriast saab need katsetulemused tagasi arvutada (välja mõtelda). Teooriat võib luua ka siis, kui on olemas kas või üksainus katse, aga tavaliselt ei ole see teooria siis võimeline rahuldama teiste katsete tulemusi (tagasimõtlemine ei lange faktidega kokku). Diogenes kiitles küll küüniliselt, et ta võib isegi tünnis maailma mudeli välja mõtelda, hoopiski ilma vaatluste ja katseteta. See oli siiski vaid kiitlemine, sest faktid ja teadmised on mõtlemise hädavajalik alusmaterjal. Vähestel katsesituatsioonidel põhinev teooria on tavaliselt väga piiratud ja ligikaudne. Mida rohkem on katseid, mida teooria rahuldab (võimaldab tagasi modelleerida), seda tõenäolisem on, et ta rahuldab ka uusi, veel tegemata katseid – teooria on võimeline tulemusi õigesti ennustama.



Diogenese maailmamudel.

Teooria, mis rahuldab (ennustab) paljude eksperimentide tulemusi, ei tulene loogiliselt nendest eksperimentidest, vaid on omaette sõltumatu, ajus konstrueeritud mudel, mis sünnib mõttetöö tulemusena. Teooria väljamõtlemisel on tegemist tagurpidi loogikaga – *pöördülesandega*: tuleb leida niisugune mudel, millest mõtteliselt tuletatud katseandmed langeksid mõõdetutega kokku. Katseandmetest teooriat tuletada ei saa, teooriast aga katsetulemusi saab küll. Sageli arvatakse, et teadlastel on mingi eriline *intuitsioon*, mis aitab neil leida õiget teooriat. Kuidas küll Mendelejev taipas, et elemendid grupeeruvad perioodiliselt kaheksakaupa? Darwin nägi ainult liikide lõputut mitmekesisust, kuidas ta oskas seda seletada loodusliku valiku tulemusena?

Tegelikult ei ole olemas mingit erilist intuitsiooni, vaid visa pingeline mõttetöö. Teadlasel tuleb läbi mõtelda ja loogiliselt käivitada peas palju erinevaid mudeleid, millest suurem osa ei rahulda

mõnda eksperimenti ja tuleb seega kõrvale heita, kuni leitakse üks – või isegi mitu – mudelit, mis rahuldavad kõiki teadaolevaid eksperimente (annavad nendega kokku langevad tulemused). Sarnaselt sellega vaeb malemängija kümneid võimalikke käike, valides niisuguse, mis kõike teadaolevat (ka vastase psüühikat) arvestades peaks lõppkokkuvõttes viima võiduni. Aga kogenud mängijad ei vaagi kaugeltki kõiki võimalikke käike, vaid valivad kiiresti kõige perspektiivikamad – sellega kompuutermaletajast erinedes. Niisamuti ei vaagi kogenud teadlased kaugeltki mitte kõiki võimalikke teooria variante, vaid valivad kiiresti perspektiivikamad. Selles ehk väljendubki nende intuitsioon, mis tegelikult on kogemus ja laiad teadmised.

Mõnikord on juhtunud, et üks või paar eksperimenti kangekaelselt ei sobi teooriasse, sel ajal kui ülejäänud sobivad. Siis võib tõsta ka küsimuse nende eksperimentide korrektsuse kohta. Siit tulenebki veel üks oluline tagasiside eksperimendi ja teooria vahel: eksperiment ei ole mitte ainult alus teooria kontrolliks, vaid teooria võib kontrollida ka eksperimendi korrektsust. Näiteks üks teooria ennustab, et fotosünteesi käigus peaksid kõrge valguse intensiivsuse ja madala süsihappegaasi kontsentratsiooni juures esinema väga kõrged NADPH/NADP ja ATP/ADP suhte väärtused, aga mõõtmised seda näidanud ei ole. Võiks ju otsekohe sellest teooriast loobuda, aga on ka võimalik, et need kõrged suhted ikkagi tõesti esinevad teatud väikestes raku osades ehk kompartmentides, kus fotosüntees tegelikult toimub. Mõõtmised aga annavad keskmise kontsentratsiooni üle kogu raku – oma piiratuse tõttu katse neid ekstreemseid suhteid ei näita.

Teaduslik mõtlemine seisneb teooriate ja katsete pidevas võrdlemises. Füüsika- ja keemiateadustes moodustavad juba mõistetud seosed keerukaid matemaatilisi süsteeme, mille võrdlemine katsetulemustega nõuab matemaatilise eriharidusega uurijaid – teoreetikuid. Mõnikord võib teoreetik kulutada kuid ja aastaid tõestamaks, et mingi teoreetiliselt ettekujutatav keeruline mudel annab katsetulemusetega kooskõlas olevaid arvutustulemusi. Kui nii, siis on töö tulemusena kinnitatud, et ette võetud mudel on õige, vähemalt võrdluseks kasutatud katsete piirides. Niikaua, kuni ei ole veel tehtud katset, mille tulemus teooriaga kokku ei lange, võib *uskuda*, et see teooria tõepoolest vastab looduses toimuvale, st on õige, on tõene. Iga lisanduv katse, mis teooriaga kokku langeb, kinnitab usku teooria õigsusesse, kuid *ei tõesta* seda lõplikult. *Teooria õigsust ei saagi tõestada*, sest alati jääb võimalus, et niisugune katse, mis teooria kummutab – *falsifitseerib* – on veel tegemata.

Meie üldine *teaduslik maailmapilt põhineb usul ja lootusel, et seda falsifitseerivat katset ei tulegi*. Ja kui tulebki, siis mingites harva esinevates äärmuslikes eriolukordades, mida iga päev ei juhtu. Kui aga juhtumegi kokku puutuma nende eriolukordadega, siis ühelt poolt loodame, et meie lihtsustatud mudel annab siiski praktiliseks vajaduseks piisavalt täpse, kas või kvalitatiivse pildi looduse mõistmiseks, teiselt poolt hakkame mõtisklema

uue teooria üle, mis kirjeldaks täpselt ka seda äärmuslikus olukorras toimuvat.

2.3. Meie mõtlemine: footoni ja aatomi mudelid

Selles raamatus ehitame oma arusaamad üles Isaac Newtoni mehaanikaseadustele, mis juba sajandeid usutavalt kirjeldavad massiga kehade inertsiaalset liikumist. Aatomeid vaadeldes tutvume ka kvantmehaanilise laineteooriaga, mis ise on samuti üles ehitatud nendele samadele inertsiaalse võnkumise põhimõtetele. Alustame mõnest Newtoni mõistetud seosest, mis võimaldavad arvutada – isegi kosmoselaeva jaoks küllaldase täpsusega – kehade asukohta ja liikumise kiirust, teades mõjuvate jõudude tugevust ja möödunud aega. Jõu ja liikumise mõistetel põhineb energia mõiste, mida meie rakendame eluprotsessides toimivate molekulide seisundi mõistmiseks. Newtoni mehaanikaseadustes tekkisid aga selged vastuolud teooria ja eksperimendi vahel ühelt poolt olukordades, kus liikumise kiirus suurenes, lähenedes valguse kiirusele, ning teiselt poolt, kui liikuvad kehad vähenesid sedavõrd, et hakkas kaduma nende asukoha selgepiiriline mõiste.

Eluprotsesside energiaringe algab Päikeselt Maale saabuvast footonist, millel puudub seisumass, seega saab footon eksisteerida vaid valguse kiirusega liikudes. Kuigi me oleme õppinud käsitama valgust elektromagnetilise võnkumisena, ei ole võimalik täpsustada, missuguste laengute võnkumised tähel raadioantennina saatsid ilmaruumi just niisuguse sagedusega võnkumised. Ainuke, mida me Maal tunnetame, on footoni energia – jõudes näiteks klorofülli molekuli, tõukab see elektroni aatomituumadest kaugemale, ergastab ehk energiseerib molekuli.

Footon liigub kosmoses valguse kiirusega, seega Albert Einsteini erirelatiivsusteooriast tulenevalt footoni enese seisukohast aja mõistet ei eksisteeri – footoni enese jaoks aeg edasi ei liigu. Olles tekkinud Päikesel kuumade vastasmärgiliste laengute kiires „ühtelangemises“, on footon tema enese seisukohast *otsekohe* Maal klorofülli molekulis tõstnud elektroni energeetiliselt kõrgemale orbitaalile. Footonis ei ole omaenese sisemisi võnkumisi, sest tal puudub aeg. Footoni energiat ei saa kujutleda mingite liikumistena tema enese sees – näiteks kasvõi elektrivälja ja magnetvälja ajalise vaheldumisena – millest siis saaks *tuletada* footoni energia. Kui suure massiga aeglaselt liikuvate kehade jaoks on energia sekundaarne mõiste – tuletatud jõu ja liikumise kaudu – siis footoni jaoks on energia primaarne mõiste: *footon seob omavahel + ja – laengute lähenemise mingil kaugel tähel + ja – laengute eemaldumisega teineteisest meie planeedil*. Seega kõneldes footonist mõistame selle all energiaportsjonit, mis ergastab elektroni klorofülli või mõne teise valgust neelava aine molekulis, püüdmata praegu lahti mõtestada, kuidas footon põhjustab elektri- ja magnetvälja võnkumisi siis, kui valgus läbib füüsikute spektromeetrit.

Newtoni liikumisseadused kehtivad niisuguse massiga kehade kohta, mille asukohta saab määrata mingil ajahetkel. Meie käsituse keskpunktis on aga molekulid ja aatomid, mille keemiline energia sõltub elektroni kaugusest tuumast. Elektroni kaugus tuumast on nii väikeste kehade puhul aga väga tinglik mõiste, sest elektroni jaoks ei ole tema asukoht enam määratav. Elektronil on küll mass, kuid see ei asu igal ajahetkel kindlas ruumipunktis. Kujutlegem elektroni mingi vaimutaolise pilvena, mis ümbritseb aatomituuma. Kuna tuum on positiivne ja elektronipilv negatiivne, siis peab olema põhjus, miks elektriväli neid omavahel kokku ei jõua tõmmata. Esimene loomulik mõte oleks, et see massi omav pilv omab ka inertsi. Tuuma suunas kokku tõmbuv pilv ei saa sellele pihta, vaid „ujub sellest üle", langeb mööda, paisudes uuesti vastassuunas – on ju tuuma mõõtmed tema suure massi tõttu elektroni omadest palju väiksemad. Piltlikult väljendudes, kerakujuline elektronipilv võngub raadiuse kõikides suundades korraga, kord tihenedes ümber tuuma, kord hõrenedes tuumast eemal. Niisuguse võnkumise korral ei saa rääkida elektroni kindlast kaugusest tuumast, küll aga võib ette kujutada mingit üldistatud massikeset tuumast mingil keskmisel kaugusel asetseva õhukese kerapinnana. Ei ole raske ette kujutada, et kui niisuguse võnkumise kiirust suurendada elektronile energiat juurde lisades, siis võnkumise amplituud suureneb, vastavalt kaugeneb tuumast ka elektroni keskmist asukohta kujutav kerapind.



Elektron kui vaimupilv.

Ruumilist pilve kerapinnaks kujutledes keskmistasime võnkumised ühes kolmest ruumikoordinaadist – raadiuse suunas – tekitades kahemõõtmelise kerapinna. Laiendades keskmistamist ka üle nurgakoordinaatide, saaksime ühemõõtmelise joone – ringjoone – ja edasi veel punkti, millesse mõtteliselt oleks koondunud kogu elektroni mass. Sellega oleksime tagasi jõudnud kvantmehaanika-eelse planetaarse aatomimudeli juurde, milles elektroni kujutleti tiirlevana ümber tuuma sarnaselt planeetide tiirlemisega ümber Päikese. Elektroni orbiidi parameetrid – tema kaugus tuumast ja tiirlemise periood – oleksid seejuures arvutatavad Newtoni seadustest. Niimoodi mõteldes modelleeriksime aatomit ikkagi Newtoni mehaanika abil, seejuures hästi teades, et tiirlevat elektroni-punktikest tegelikult ei eksisteeri. Mida me niimoodi tehes võidaksime ja mida kaotaksime?

Võidaksime matemaatilise käsituse lihtsuses. Kahe omavahel tõmbuva ja teineteise ümber tiirleva massipunkti liikumise matemaatiline mudel väljendub

suhteliselt lihtsate valemitena. Sellest lihtsustatud mudelist saame arvutada elektroni keskmise kauguse tuumast, sellele vastava elektrilise tõmbejõu ja elektroni tiirlemise kiiruse – seega klassikalised parameetrid, millest tuletub aatomi energia. Aatomi planetaarne mudel ei võimalda aga üleüldse mõista, miks elektron saab tiirelda vaid tuumast kindlatel kaugustel, kindla energiaga orbiitidel, ega seda, miks mingi aatom saab neelata vaid kindlaid footoneid, mille energia sobib kahe võimaliku orbiidi energiate vahega.

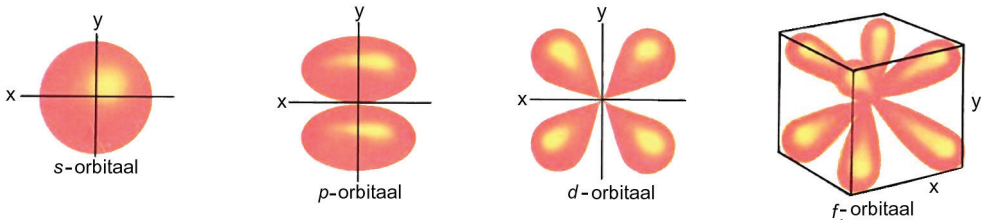
Et aatomi energia on meie arutelu keskpunkt, siis liigume siiski edasi, kasutades esialgu geomeetriliselt lihtsustatud kvantmehaanilist mudelit, milles elektron ei ole enam punkt orbiidil, vaid orbiidi ühemõõtmelisel joonel lainetav objekt. See mudel selgitab, miks orbiidile saab paigutuda vaid niisugune elektron, mille laineid mahub ringile täisarv – niisugune, millest tekiks orbiidile pidev seisev laine. Elektroni lainepikkus on aga seotud tema tiirlemise energiaga orbiidil – lainepikkus on seda lühem, mida kiiremini elektron tiirleb. Elektron tiirleb aga seda kiiremini, mida lähemal tuumale ta tiirleb.



Kaasaegne aatomi mudel.

Siit hargnebki välja aatomi energiate kvantiseeritus: esimesel, tuumale lähimal orbiidil on üksainus, lühim laine – enam lähemale elektron minna ei saa. Järgmisel võimalikul orbiidil paikneb kaks lainet, mis on energia vähenemise tõttu kaks korda pikemad kui esimesel orbiidil. Kolmandal orbiidil on kolm lainet, igaüks kolm korda pikem kui esimesel orbiidil, jne. Seega tuleb järjekorranumber sisse ruuduga – suureneb nii orbiidile paigutuvate lainete arv kui ka iga laine pikkus. Aatomis on elektronile lubatud vaid orbiidid, mille raadiused suurenevad nagu 1, 2^2, 3^2 jne, üldiselt n^2.

Ainult energiat silmas pidades võiksimegi piirduda aatomi ühemõõtmelise lainemudeliga. Kui aga lubada elektronil võnkuda kolmes mõõtmes ja veel üksteisest sõltumatu lainepikkusega, saamegi „vaimupilve", mis ei ole enam lihtsa kera kujuline, nagu siis, kui võnked toimuvad ainult raadiuse suunas, vaid keerukamalt number kaheksa või ristikheinalehe kujuline. Kolmemõõtmeline kvantmehaanika avardab meie ettekujutusi elektronidest ruumiliste objektidena, määratledes ka elektroni tõenäose asukoha ja võnkumiste kuju mitme elektroni kooseksisteerimisel suuremates aatomites. Sobivalt jagades võnkumiste energiat kolme ruumimõõtme vahel moodustab iga elektron keeruka kujuga haralise elektronpilve, mis mitme elektroniga aatomis paigutuvad nii, et kaks elektroni ei asetseks



Joonis 2.1. Aatomi kuju. Elektroni orbitaalid.

teineteise sees, vaid täidaksid võimalikult erinevaid ruumiosi.

Mitme elektroni vastuoludeta (minimaalse omavahelise tõukumisega) stabiilne kooseksisteerimine paljuelektronilises aatomis täidab ruumi negatiivse laenguga üsna ühtlaselt, andes üksikule aatomile keralähedase kuju. Kui seesama aatom ühineb aga molekuli koosseisu, moodustavad erinevate aatomite elektronid omavahelisi sidemeid väga kindlates suundades, nii nagu orbitaalide kuju seda määrab (joonis 2.1). Niisugune aatomi mudel aitab meil mõista keemia põhialuseid, sealhulgas ka bioenergeetika põhiprotsesse – fotosünteesi ja hingamist.

Kolmemõõtmelisest kvantmehaanikast tulenev kõige põhimõttelisem järeldus on see, et molekulideks ühinenud aatomid ja nendest moodustunud molekulid ei ole kerakujulised, vaid üldiselt haralised kindlates suundades väljaulatuvate orbitaalidega (terminit *orbiit* kasutasime massipunkti tiirlemise trajektoori tähenduses, *orbitaal* on ruum, mille täidab kolmemõõtmeliselt võnkuv elektron). Mitte ümmargustest, vaid *ainult haralistest aatomitest saab koostada keeruka struktuuriga molekule*, viimastest omakorda keeruka struktuuriga organisme. Kujutlegem, kui Lego klotsid oleksid ümmargused, kas neist oleks siis võimalik üles ehitada nii põnevat Legolandi? Püüdke seda teha herneteradest! Niisamuti ei oleks võimalik elu tekkimine, kui aatomid oleksid ainult kerakujulised. Niisiis, kuigi kvantmehaanika tundub keeruka ja elukaugena, mõistame elu tekkimist vaid kvantmehaaniliste – keerukalt haraliste – aatomimudelite abiga.



Joonis 2.2. LEGO maailm.

2.4. Loogiline ja matemaatiline teooria

Ülaltoodud jutt ei kasutanud ühtegi valemit, nii et kui see oli footoni ja aatomi teoreetiline kirjeldus, siis vaid sõnaline, loogiline. Teooria on maailmapilt, mudel, mis käivitub meie mõtlemises. Selle järgi juhime oma valikuid ja käitumist perspektiivis soovitavaima tulemuse suunas. Mõtlemise tugev külg on suhteliselt keerukate süsteemide kiire *kvalitatiivne* analüüs. Kvalitatiivne tähendab kas „parem" või „halvem", „suurem" või „väiksem". Täppisteadustes aga on tegemist *suurustega*, mida mõõdetakse. Mõõtmised annavad *suuruste arvulised väärtused*, mille omavahelisi seoseid ja sõltuvusi uuritakse. Mõtteline kvalitatiivne analüüs võimaldab parimal juhul tuletada omavaheliste sõltuvuste suuna – kui üks suurus kasvab, siis teine kasvab ka, või hoopiski kahaneb. *Kvantitatiivne* analüüs tähendab suuruste arvuliste väärtuste võrdlemist. Kui üks suurus x muutub väärtuselt 1,073 väärtusele 1,086, siis teine suurus y kasvab väärtuselt 10,73 väärtusele 10,86. Kuidas on suurus y seotud suurusega x? See näide tähendab küll väga lihtsat sõltuvust $y = 10x$, aga keerukamas arvude maailmas jääb mõtlemine üsna varsti jänni. Kujutlegem oma kodumajal uut punasest kivist katust, mis oleks kvalitatiivselt ilusaim ja kestvaim valik. Kas aga sarikad kannataksid kivide raskust – seda juba välja ei mõtle, vaid tuleb arvutada matemaatilisest mudelist, mis koosneb materjalide tugevusõpetuse valemitest.



Delfi oraakel – ennustuste väljaütlemine.

Matemaatilised valemid ei ole midagi muud kui *kokkulepitud viisil lühidalt kirja pandud reeglid arvuliste suurustega tegutsemiseks*. Matemaatika on seega abivahend, *matemaatika on keel* mudeli (teooria) ennustuste väljaütlemiseks. Matemaatilised valemid seovad omavahel vaid suuruste arvulisi väärtusi, pööramata tähelepanu arvudega kirjeldatavatele asjadele või mõistetele.

Ühe ja sellesama valemiga võib kirjeldada väga erinevaid protsesse, mis on oma käitumiselt sarnased, kuigi sisult võivad olla täiesti erinevad. Näiteks võiks olla valguskvantide voo liikumine ruumis läbi valgust neelava aine ja radioaktiivselt lagunevate aatomituumade arvu kahanemine aja kasvades – mõlemaid kirjeldab üks ja seesama eksponentsiaalselt kahanev funktsioon. Seetõttu on modelleerimiseks vajalike matemaatiliste valemite arv palju väiksem kui analüüsitavate protsesside arv. Teadusliku edukuse üks

võtmeid ongi sarnasuste leidmine erinevate protsesside vahel – taipamaks, et hästituntud valem, mis tavaliselt kirjeldab kehade liikumist, kirjeldab sama hästi ka elektrivoolu – valemis olevatele tähistele tuleb vaid teine sisu omistada. Tuletame siis siingi meelde kõige lihtsamad matemaatilised funktsioonid, mis meile edaspidises mõtlemises vajalikud on.

2.5. Funktsioonid

2.5.1. Astmefunktsioonid

Funktsioon on matemaatiline reegel, mille põhjal *etteantud arvude* järgi *arvutatakse uued arvud*. Täpsemalt väljendudes, funktsioon on kvantitatiivne (arvuline) seos mitme parameetri (argumendi) $x_1 \ldots x_n$ teada olevate väärtuste vahel, mille järgi saab arvutada tundmatu parameetri (funktsiooni) y väärtuse: $y = f(x_1, x_2 \ldots x_n)$, kus f tähistab mingit matemaatilist arvutusreeglit (tehteid ja nende kombinatsioone). Lihtsaim on seos kahe parameetri vahel millest üks on teada – see on ühe muutuja funktsioon $y = f(x)$. Levinuim on astmefunktsioon, mille triviaalne variant on *null-aste* ehk konstant

$$y = ax^0 = a \qquad (2.1)$$

See funktsioon ütleb, et suurus y on võrdne konstandiga a ega muutu x muutudes. Biokeemias jääb reaktsiooni kiirus v konstantseks maksimaalväärtusel $v = V_m$, kui substraadi kontsentratsioon on väga suur – ensüümi küllastav.

Sageli on tegemist *esimese astme* ehk proportsionaalse sõltuvusega

$$y = bx \qquad (2.2)$$

kus b tähistab *tõusu* ehk y kasvu suhtelist kiirust võrreldes x kasvuga. Proportsionaalse sõltuvuse näideteks olgu ringjoone pikkuse y sõltuvus raadiusest r, $y = 2\pi r$, ühtlasel liikumisel kiirusega v läbitud teepikkuse s sõltuvus ajast, $s = vt$, voolutugevuse I sõltuvus potentsiaalide vahest ΔU, vedeliku voolu kiiruse sõltuvus rõhkude vahest, difusioonivoo kiiruse sõltuvus kontsentratsioonide vahest jne.

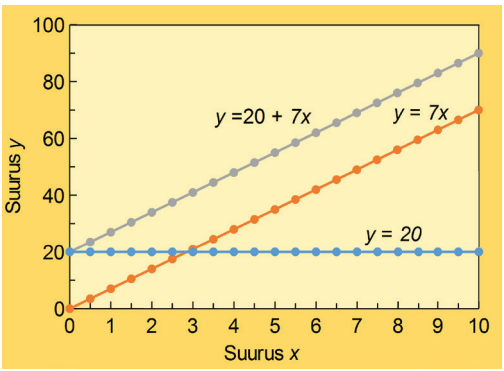
Valemites tähistatakse parameetrite suurusi tähtedega. Traditsiooniliselt on kujunenud välja mõnele parameetrile omane tähistus, näiteks raadius r, teepikkus s, töö A, elektriline potentsiaal E või ka U, aga see ei ole absoluutne reegel. Iga valemi juures tuleb selgitada, mida tähed tähendavad. On ju võimalikke arvulisi parameetreid lõpmatult rohkem kui tähestikus tähti, isegi kui kreeka tähestik kaasa arvata.

Matemaatiliste valemite levinud selgitusviis on nende graafiline kujutamine, mis oma olemuselt on valemi sisu *geomeetriline mudel*. Kahemõõtmelisel tasapinnal saab küll kujutada vaid seost kahe parameetri vahel, millest ühte (tavaliselt suurus x) kujutatakse horisontaalsel ja teist (suurus y) vertikaalsel *teljel*. Kumbki telg jagatakse osadeks, millest igaüks tähistab suuruse ühte ühikut. Valemi 2.1 graafik oleks horisontaalne sirge joon konstantsel kõrgusel a sõltumata argumendi x kasvamisest (joonis 2.3). Sellel

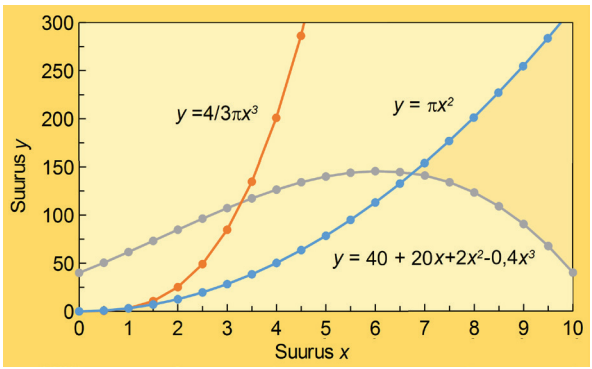
astmefunktsiooni näitel omandab argument x võimalikud väärtused alates $x = 0$ kuni $x = 10$. Igale x väärtusele vastav y väärtus paigutub vertikaalselt ülespoole vastavuses ühikjaotustega y teljel. Selles näites funktsioon $y = 7x$ kujundab sirge joone (joone sirgusest tulenebki nimetus lineaarfunktsioon), mis algab telgede lõikekohast ($x = y = 0$) ja tõuseb ülespoole seda järsema kaldega, mida suurem on x ees olev kordaja, antud juhul 7 (aga joone nähtav kalle oleneb muidugi ka sellest, kui suurelt on kujutatud teljeühik, kaugus 0-st 1-ni – sellel joonisel on x-telje ühik pikem kui y-telje ühik). Joonisel 2.3 on kujutatud ka 0-astme funktsioon $y = 20x^0$, mis avaldub x-st sõltumatu horisontaaljoonena väärtusel $y = 20$.

Sageli ei alga seosed mitte nii, et $x = y = 0$, vaid näiteks Tallinna suunas hakatakse sõitma Tartust või mingit raskust tõstetakse kõrgemale alates ühe meetri kõrgusest algseisust. Matemaatiliselt tähendab see kahe funktsiooni summat: nullastme funktsioonile (konstandile) liitub esimese astme (lineaar) funktsioon: $y = 20 + 7x$, mis on ka kujutatud graafikul. See summa võimaldab modelleerida (kujutada) üksteise suhtes nihutatud sirgeid jooni, aga liites siia veel mitmeid allpool vaadeldavaid kõrgema astme sõltuvusi, on võimalik „järele teha“ väga keeruka kujuga sõltuvusi.

Teise astme funktsioon on ruutsõltuvus, mida nimetatakse ka paraboliks



Joonis 2.3. Lineaarfunktsioon ja proportsionaalne sõltuvus. Lineaarfunktsiooni iseloomustavad kaks parameetrit: tõus ($b = 7$) ja lõikepunkt y-teljega ($a = 20$). Sõltuvus on proportsionaalne, kui lõikepunkt on nullis ($a = 0$).



Joonis 2.4. Ruutparabool ja kuupparabool.

$$y = ax^2. \quad (2.3)$$

Näiteks olgu ruudu pindala sõltuvus külje pikkusest $S = x^2$. Pidagem silmas, et *kõik pindala valemid sisaldavad argumendi (lineaarmõõdu) ruutu*, ükskõik kui keerukas see kujund ka ei oleks. Tähtsaimad neist on ringi pindala $S = \pi r^2$, kus r on raadius, ja kera pindala $S = 4\pi r^2$. Ruutsõltuvuse graafik eemaldub nullist horisontaalselt: väärtusel $x = 0$ on joone tõus 0, aga jätkab järjest kiireneva tõusuga (joonis 2.4). Samal joonisel on ka kolmanda astme funktsiooni ehk kuupsõltuvuse graafik,

$$y = \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (2.4)$$

Kõik valemid, milles keha ruumala seotakse lineaarmõõduga, sisaldavad viimase kuupi, nagu selles kera ruumala valemis.

Astmefunktsioonid esitatakse sageli üldistatud kujul

$$y = dx^3 + cx^2 + bx + a, \quad (2.5)$$

kus kordajaid a, b, c, d varieerides (sh ka negatiivseid väärtusi kasutades) saab esile kutsuda suuruse y tõusvat või langevat, kiiremat või aeglasemat sõltuvust suurusest x, niimoodi modelleerides üsna keeruka kujuga funktsioone (joonis 2.4). Matemaatiliselt nimetatakse seda suuruse y *astmeritta* ehk Taylori ritta arendamiseks.

2.5.2. Pöördvõrdelised astmefunktsioonid: ensüümikineetika ja väljatugevus

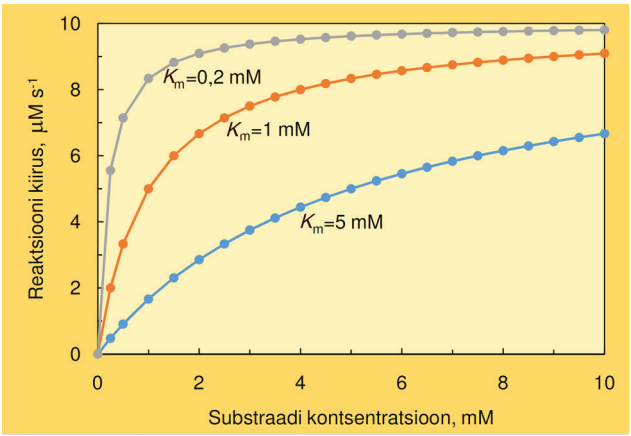
Ka pöördvõrdeline sõltuvus on astmefunktsioon:

$$y = \frac{a}{x} = ax^{-1}, \quad (2.6)$$

mille näideteks olgu voolukiiruse sõltuvus takistusest, liikumiseks kulutatud aja sõltuvus kiirusest, kiirenduse sõltuvus massist. Ka elektroni potentsiaalne energia on pöördvõrdeline kaugusega tuumast: tema väärtus lõpmatu kaugel on defineeritud nulliks ja tema negatiivne väärtus suureneb (energia kahaneb) elektroni lähenemisel tuumale. Esimese astme pöördvõrdelist sõltuvust nimetatakse ka *hüperboolseks* sõltuvuseks. Biokeemias on tähtis konstandi ja hüperbooli kombinatsioon, mille abil kirjeldatakse ensüümreaktsioonide kiirust sõltuvalt substraadi kontsentratsioonist:

$$y = \frac{ax}{b + x}, \quad (2.7)$$

kus y on reaktsiooni kiirus, x substraadi kontsentratsioon (seda tähistatakse sageli ka c), a ja b on ensüümi kineetikat iseloomustavad konstandid. See kõver eemaldub nullist algtõusuga a/b, saavutab poole maksimaalväärtusest siis, kui $x = b$ (siin b-ga tähistatud väärtust nimetatakse Michaelise-Menteni konstandiks ja tähistatakse K_m), ning küllastub maksimaalväärtusel $a = V_m$, kui $x \to \infty$ (kontsentratsioon tõuseb kõrgeks, läheneb lõpmatusele). Biokeemias tradit-



Joonis 2.5. Ristuvate asümptootidega hüperbool, mis kirjeldab ensüümreaktsiooni kiiruse sõltuvust substraadi kontsentratsioonist (nn Michaelise-Menteni kõver).

siooniliselt kasutatavates tähistes oleks see valem järgmine:

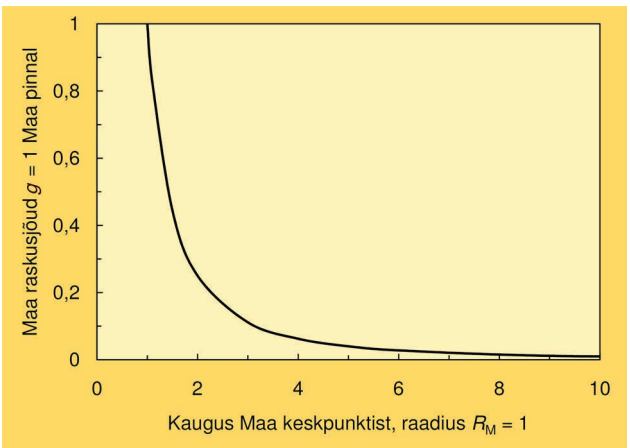
$$v = \frac{V_m c}{K_m + c}. \qquad (2.8)$$

Madalatel substraadi c kontsentratsioonidel kasvab reaktsiooni kiirus v proportsionaalselt substraadi kontsentratsiooniga algtõusuga V_m/K_m; kui substraadi kontsentratsioon kasvab piiramatult, siis $v = V_m$; kui $c = K_m$, siis on reaktsiooni kiirus pool maksimaalsest (joonis 2.5).

Üks looduses sageli ette tulevaid seoseid on pöördvõrdeline ruutsõltuvus

$$y = \frac{a}{x^2} = ax^{-2}. \qquad (2.9)$$

Selle funktsiooni järgi saab arvutada gravitatsiooni- ja elektrivälja tugevust sõltuvalt masside või laengute vahelisest kaugusest. Näiteks eemaldudes Maa keskpunktist kaks korda kaugemale, väheneb keha kaal mitte kaks, vaid neli korda (joonis 2.6); esimesest orbitaalist neli korda kaugemal asuval teisel orbitaalil on tuuma ja elektroni vaheline tõmbejõud kuusteist korda nõrgem kui esimesel orbitaalil.



Joonis 2.6. Maa gravitatsioonilise või aatomituuma elektrilise tõmbejõu kahanemine kauguse suurenedes.

2.5.3. Eksponentfunktsioon

Ülal käsitletud astmefunktsioonid määravad kindla arvulise seose suuruste vahel – kui ühte suurust kirjeldada mingi arvuga, siis teise suuruse saab leida matemaatilise tehte, korrutamise või jagamise kaudu. Nende tehete kaudu saab leida suurusi, mis on omavahel *ratsionaalarvulistes* suhetes – ratsionaalarvu saab esitada kahe täisarvu suhtena. Väga tähtis funktsioon on aga veel eksponentsiaalne sõltuvus ehk *eksponent* $y = y_0e^{ax}$ ja $y = y_0e^{-ax}$ (e = 2,718281…), mille väärtused ei avaldu ratsionaalarvudena. Eksponentfunktsiooni sisu ei ole korrutamis- või jagamistehe kahe arvu vahel, vaid see on teatud protsessi toimumise kirjeldus, selle mudel: *eksponent kirjeldab suure hulga osalistega toimuva protsessi üldist keskväärtust, milles iga üksiku osalisega võib etteantud tõenäosusega toimuda mingi muutus.*

Tavaliselt tuuakse näiteks mänguri võiduvõimaluse arvutus. Oletagem, et igal katsel on võiduvõimalus 1/n, see tähendab võitu keskmiselt üks kord n katse kohta. Kui mängur on n katset teinud, siis ta keskmiselt oleks küll korra võitnud, aga on ka võimalus, et selles katseseerias ta siiski ei võitnud. Arvutame, kui suur on tõenäosus, et pärast n katset on võit siiski tulemata. Tõenäosus jääda võiduta juba esimesel katsel on (1 – 1/n), mis on ilmselt ühest väga vähe erinev arv. Katset korrates on tõenäosus iga kord seesama. Pärast kahte katset on ilmajäämise tõenäosus $(1 - 1/n)^2$, pärast kolme $(1 - 1/n)^3$ jne. Saame pidevalt kahaneva väärtuste rea, mis n katse puhul on $(1 - 1/n)^n$. Seda arvväärtust ei ole küll kerge arvutada, kuid kindlasti ei ole kaotajaks jäämise võimalus null. Kui n kasvatada väga (lõpmatult) suureks, lastes samal ajal ühe katse võiduvõimaluse väga (lõpmatult) väikeseks, hakkab pärast n katset võiduta jäämise tõenäosus lähenema kindlale väärtusele 1/2,718281…, mida tähistatakse $1/e = e^{-1}$. Väärtuse e = 2,718281… tuletas 1683. aastal Šveitsi matemaatik Jacob Bernoulli, tähise e võttis kasutusele Leonhard Euler 1731. aastal.



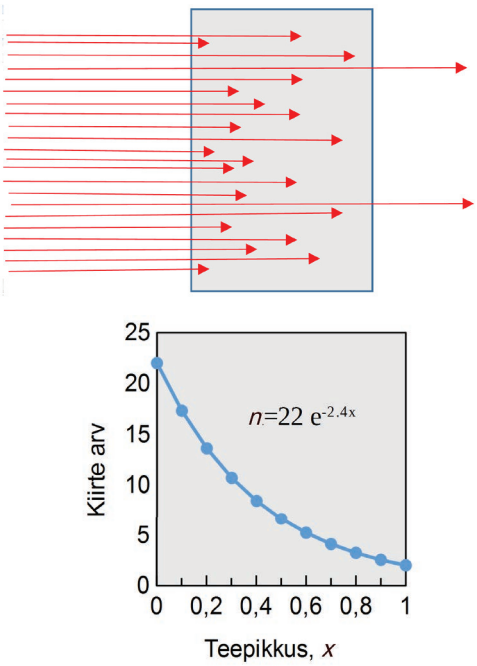
Ülaltoodud mängulises näites loeti statistiliselt korduvaks sündmuseks võiduvõimalus ühes katses 1/n ja arvutati, et sellest ilmajäämise tõenäosus pärast n katset on e^{-1}, kui n on väga suur katsete arv. Näide on selles mõttes kunstlik, et mänguautomaat ei muuda võidutõenäosust pöördvõrdeliseks katsete arvuga. Võiduvõimalus on konstantne väike arv p ning katsete arvu suurendades võimalus võidust ikka veel ilma jääda on e^{-pn} ja võimalus võita siis $1 - e^{-pn}$. Kui n jõuab väärtusele

$n = 1/p$, on eksponendi astendaja 1 ja vastav tõenäosus $e^{-1} = 0{,}36788\ldots$ Katsete arvu edasi kahekordistades saame tõenäosused $e^{-2} = 0{,}135335$, kolmekordistades $e^{-3} = 0{,}049787$, neljakordistades $e^{-4} = 0{,}018316$ jne – niisugune on võimalus ikkagi jääda võiduta, kuigi tehtud katsete arv peaks olema piisav, et võita isegi 2, 3 või 4 korda.

Aga miks pühendada nii palju tähelepanu mänguautomaadile? Sellepärast, et ka looduses on palju protsesse, mis toimuvad juhuslikult nagu loteriivõit, ilma et juba toimunud sündmused mõjutaksid edaspidi toimuvaid. Klassikalise näitena tuuakse radioaktiivsete aatomituumade lagunemine. Ebastabiilne aatomituum eksisteerib välistingimustest sõltumatult ja mingi aja t möödudes äkki laguneb. Võib ette kujutada, et pidevalt edasi liikuvas ajas on aatomil mingi lagunemistõenäosus p aastas, vastavalt $p/12$ kuus, $p/365$ päevas, $p/8760$ tunnis. Kujutledes iga mööduvat ajaühikut ühe *allesjäämise katsena*, ongi nii, et igas katses sündmuse tõenäosus väheneb pöördvõrdeliselt katsete arvu suurenemisega (ajaühiku lühenemisega) – seega just ülaltoodud näitele vastavalt.

Huvitavamad kui radioaktiivsed aatomituumad on meile molekulid, mis võivad keemiliselt reageerides oma olekut muuta. Ka nende jaoks kehtib seesama reegel mis aatomituumadelegi – aja edasi liikudes tõenäosus, et reaktsioon on juba toimunud, järjest kasvab, molekuli tõenäosus endises seisundis edasi eksisteerida järjest väheneb. Protsess on eksponentsiaalne siis, kui iga molekuli reageerimise tõenäosus ei sõltu sellest, kui paljud naabrid on juba reageerinud. See tähendab, et ajaühikus reageerivate molekulide arv on seda suurem, mida rohkem molekule on veel alles, ehk teisisõnu, *reaktsiooni toimumise kiirus on proportsionaalne substraadi kontsentratsiooniga*. Tegemist on esimest järku kineetikaga, ehk joonise 2.5 näites on substraadi kontsentratsioon palju väiksem kui K_m. Kui radioaktiivsete tuumade keskmist eluiga võib mõnel juhul mõõta aastatega, siis biokeemilised reaktsioonid toimuvad tüüpiliselt millisekundite jooksul.

Kui keemilise reaktsiooni toimumine või veel mitte toimumine oli näide



Joonis 2.7. Valguskiired halli klaasi läbimas.

molekuli alles jäämisest edasiliikuvas ajas, siis teine meid huvitav näide on footonite liikumine läbi neelava aine – valguse neeldumine. Siin oleks footoni elueaks aeg, mille jooksul ta ei ole veel tabanud neelavat molekuli. Footonite eluiga aga ei ole kerge mõõta. Seetõttu on mõistlik rääkida teepikkusest, mille footon läbib aines, enne kui tabab neelavat molekuli. Ka siin kehtib seesama reegel, et footoni võimalus neelduda on üks ja seesama igal teepikkuse ühikul. Kui võtame lühema ühiku, on neeldumistõenäosus väiksem, kuid vastavalt tuleb läbida rohkem ühikuid. Nii jõuamegi optikast tuntud *Beeri-Lamberti-Bouguer' seaduseni*, et kui keskkonnale langeb valgusvoog intensiivsusega I_0, siis pärast teepikkuse x läbimist on sellest alles veel I, kus

$$I = I_0 e^{-\varepsilon x} \tag{2.10}$$

ja ε (epsilon) on nõrgenemise (ekstinktsiooni) koefitsient, meetri kohta, m^{-1}, aga sageli antakse ka cm^{-1}, arvestades, et fotomeetrite standardne küvett on 1 cm paks. Nii et kui $\varepsilon x = 1$, siis on peale langevast valgusvoost alles veel e^{-1} ehk 0,37, kui $\varepsilon x = 2$, siis 0,135. Objektis neelduva valguse iseloomustamiseks kasutatakse sageli mitte *optilist läbilaset* I/I_0, vaid esitatakse *optiline paksus* εx – see on eksponendi astendaja. Kui optiline paksus on 1, siis paistab läbi veel 0,37 pealelangevast valgusest, kui optiline paksus on 2, siis jääb neeldumata 0,135. Tuleb aga olla tähelepanelik, kas optiline paksus antakse e astmena või 10 astmena. Viimasel juhul, kui optiline paksus on 1, siis paistab läbi veel 10% peale langevast valgusest, paksuse 2 ja 3 korral vastavalt 1% ja 0,1%.

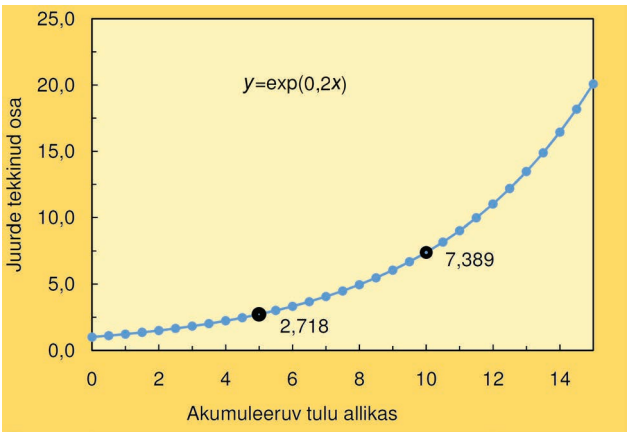
Üks huvitavamaid eksponentsiaalseid seadusi on Boltzmanni jaotus, mis väidab, et nende molekulide suhtarv, mille kineetiline energia ületab väärtuse E, kahaneb nõutud energialäve E suurenedes eksponentsiaalselt

$$n = n_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{2.11}$$

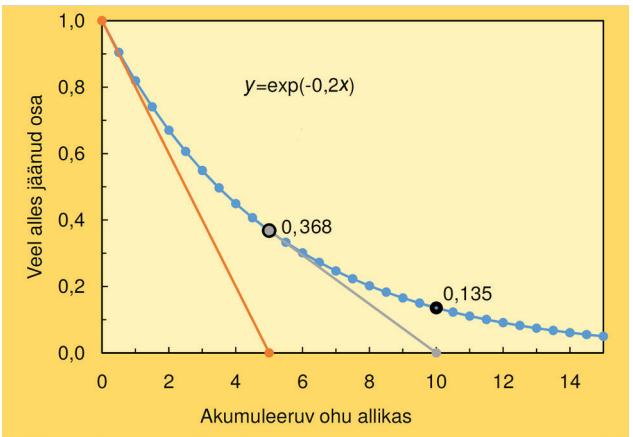
kus T on absoluutne temperatuur ja R gaasi universaalkonstant – seega RT tähistab molekuli keskmist energiat. Eelneva arutelu foonil lubaks see väita, et individuaalse molekuli soojusliikumise energia akumuleerumine põrgetel oleks nagu pidev protsess, mis teatud tõenäosusega võib igal põrkel katkeda – nende molekulide suhtarv, mille energia on kasvanud 2, 3 või enam korda keskmisest suuremaks, on siis vastavalt e^{-2}, e^{-3} jne. Tutvudes hiljem Newtoni põrkeseadusega, näeme, et kerakeste elastsel põrkel energiad vahetuvad, mitte ei akumuleeru ühes partneris. Translatoorse (kulgeva) liikumise energia suurenemine põrkel on võimalik üksnes *molekulisisese pöörlemise ja võnkumise energia kulgliikumiseks muundumise teel*, mis tasapisi kasvab, kuid võib ka järsult mõne molekuli sisemiseks liikumiseks tagasi pöörduda.

Ei ole võimatu, et energia jaotuse kohta molekulide populatsioonis kehtivat Boltzmanni jaotust saab mingi täpsusega laiendada ka inimpopulatsioonis indiviidide energilisuse ja võimekuse jaotusele – kõik püüdlevad Elu eskalaatoril ülespoole (vaata ptk 1), kuid saatus määrab igaühe

jaoks oma murdepunkti. Eksponentfunktsiooni statistilist sisu arvestades võiks mingi täpsusega modelleerida näiteks, et edukate üliõpilaste arv kursusel väheneb õppeaastatega eksponentsiaalselt, aga seda vaid juhul, kui igaühel on igal ajal võrdne tõenäosus välja langeda. Inimeste individuaalne erinevus selles seisnebki, et väljakukkumise tõenäosust hoitakse madalal erineva töökuse ja andekusega. Tänu sellele ei jaotu ka populatsiooni liikmete vanus ühe eksponendi järgi, vaid kiirem kahanemine algab alles kõrgemas vanuses.



Joonis 2.8. Positiivse astendajaga eksponentfunktsioon algab väärtusel $y = 1$ ja kasvab kiirenevalt.



Joonis 2.9. Negatiivse astendajaga eksponent lähtub algväärtusest 1 ja langeb algtõusuga, mis sihib eksponenditegurile ($\tau = 5$ selles näites).

Seni vaatlesime ainult negatiivse astendajaga eksponente, mis algavad mingist algväärtusest ja kahanevad, kirjeldades protsesse, kus osalejate arv kahaneb võrdeliselt nende allesjäänud hulgaga. Eksponent tuletati esialgu aga positiivse astendajaga, kirjeldamaks rahasumma kasvu, kui pank arvutaks intressi mitte ainult

aasta lõpus vaid väga (lõpmatult) sageli. Kui hästi töötavasse firmasse investeeritud iga euro annab kindla protsendi juurdekasvu aastas, siis tegelikult firma koguväärtus ei hüppa mitte aasta lõpus, vaid kasvab pideva eksponentfunktsioonina. Kuigi iga bakteri jaoks toimub jagunemine hüppeliselt mingil ajahetkel, kasvab koloonia arvukus keskmiselt eksponentsiaalselt. Mikrobioloogias on selgelt eristatavad kasvu *eksponentsiaalne ja statsionaarne faas*.

Järgides Bernoulli loogikat, arvutame rahasumma juurdekasvu aasta jooksul, kui aastane protsendimäär oleks 100% (ilus vale!), aga juurdekasvu arvutataks pidevalt. Kui arvutada kaks korda aastas, saaksime 50% kummagi poolaastaga ehk $1{,}5 \cdot 1{,}5 = 1{,}5^2 = 2{,}25$. Neli korda arvutades saaksime $1{,}25^4 = 2{,}4414$, kuu kaupa $(1 + 1/12)^{12} = 2{,}613035$. Ekstrapoleerides suuremale tihedusele n saame valemi $e = (1 + 1/n)^n$. Nagu näeme, erineb tulemus ülal arendatud mänguri kaotuseloogikast pluss märgi poolest miinuse asemel. Nii suure intressi puhul nagu 100% aastas annab pidev juurdekasvu arvutus aasta lõpuks lubatud kahekordse juurdekasvu asemel $e = 2{,}718281$ korda suurema summa, mis oleks arvutamist väärt. Väiksema kui üheprotsendise aastaintressi korral aga vaevalt sel mõtet on.

Kuigi need tõenäosuse arvutused selgitavad suuruse e tähendust, on neist praktikas vähe kasu, sest arvutada tuleks suur (lõpmatu) arv n korrutist. Tõenäosusprobleemile teiselt poolt lähenedes on leitud lihtsam avaldis kiiresti täpseks koonduva rea kujul

$$e = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} = 1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{1\cdot 2} + \frac{1}{1\cdot 2\cdot 3} + \dots , \tag{2.12}$$

kus hüüumärk tähistab täisarvu *n faktoriaali* ehk kõigi täisarvude korrutist ühest kuni n-ni, seejuures $0! = 1$.

Eksponentfunktsiooniga kirjeldatavaid protsesse analüüsides on tähtsad mõned selle iseloomulikud omadused. Eksponentfunktsioon ei saa kasvada alates nullist ega kahanedes jõuda nullini, sest mingi kogus muutuvat substantsi peab alguses olemas olema, et see saaks kas kasvada või kahaneda olemasolevaga (iseenesega) võrdeliselt. Majanduses on väga selge, et perspektiivse projekti alustamiseks tuleb võtta laen ja edasi tegutseda nii, et eksponendi astendaja oleks positiivne ja võimalikult suur arv.

Keemilistes reaktsioonides veel reageerimata jäänud molekulide arv aga kahaneb. Eksponentsiaalse sõltuvuse $y = y_0 e^{-ax}$ astendajas esinev a on *kiiruskonstant*. Tema dimensioon on niisugune, et korrutises argumendiga x tekiks dimensioonitu suurus. Näiteks kui x on tegelikult aeg sekundites, siis on a dimensioon s^{-1}. Kui mingi arv molekule osaleb keemilises reaktsioonis, siis a näitab, *missugune osa molekule reageeriks ära ajaühikus*. Näiteks kui $a = 0{,}5\ s^{-1}$, siis molekulid reageerivad hetkekiirusega pooled sekundis. Võimatu ei ole ka väärtus $a = 10$, mis tähendab, et kui niisugune reaktsioonikiirus saaks püsida, siis kaoksid molekulid lausa kümme korda sekundis. Õigem on küll mõtelda, et millisekundi jooksul

kahaneks molekulide arv (1 – 0,01)-kordselt ehk umbes 99%-ni algväärtusest.

Ajas kulgevate protsesside puhul ongi arusaadavam parameeter keskmine eluiga ehk *eksponendi ajategur* $\tau = 1/a$. Selles esituses oleks eksponendi valem $y = y_0 e^{-x/\tau}$, kus y omandab väärtuse $e^{-1} = 0{,}36788$, kui $x = \tau$, ja väärtuse 0,135335, kui $x = 2\tau$. Kuigi eksponentsiaalse ajateguri τ väärtus on loomulikem esitusviis kirjeldamaks iseeneslikke lagunemise või tühjenemise protsesse, kasutatakse kirjanduses ka poolestusperioodi pikkust ehk poolestusaega – aega, mille jooksul objektide (aatomituumade, reageerivate molekulide) arv on kahanenud kaks korda ehk poolele esialgsest. Sisuliselt ei kasutata sel juhul astmefunktsiooni alusena mitte väärtust *e*, vaid väärtust 2. Seose poolestusaja τ_2 ja eksponentsiaalse ajateguri τ vahel leiame järgmiselt. Kui $y = e^{-x/\tau} = 2^{-x/\tau_2}$, siis logaritmides $\ln y = \ln e^{-x/\tau} = \ln 2^{-x/\tau_2}$, millest $\frac{x}{\tau} \cdot 1 = \frac{x}{\tau_2} \cdot \ln 2$, kust $\tau_2 = \ln 2 \cdot \tau$. Poolestusperiood τ_2 on veidi lühem kui eksponenditegur, $\tau_2 = 0{,}693\tau$. Optilist paksust esitatakse aga üpris sageli mitte *e* astmena, vaid hoopiski kümne astmena. Et optiline paksus esineb siin kiiruskonstandi rollis, siis ülaltoodud loogika jõuab järgmisele järeldusele: $\ln e^{-\varepsilon x} = \ln 10^{-\varepsilon_{10} x}$, millest $\varepsilon x \cdot 1 = \ln 10 \cdot \varepsilon_{10} x$ ja $\varepsilon_{10} = \varepsilon / \ln 10$. Aine optiline paksus alusel 10 on väiksem kui eksponendi alusel, $\varepsilon_{10} = \varepsilon / 2{,}303$.

Kahaneva eksponendi (aja)tegurit saab praktikas kiiresti hinnata algtõusu ekstrapoleerides: kui joonestada sirge puutujana piki eksponendi algosa, siis see lõikub x-teljega väärtusel $t = \tau$ (joonis 2.9).

2.5.4. Logaritm

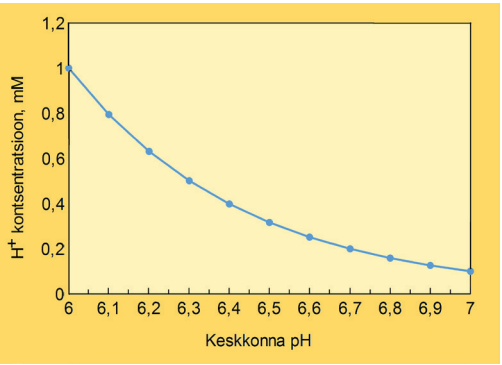
Eksponendi pöördfunktsioon on logaritm. *Loomulik logaritm ehk naturaallogaritm arvust y on arv, millega tuleb astendada e, et saada y*: kui $y = e^x$ siis $\ln y = x$. Kümnendlogaritm arvust y on arv, millega tuleb astendada 10, et saada y: kui $y = 10^x$ siis $\log y = x$. Nii ln 1 kui ka log 1 = 0, sest iga arv (sh *e* ja 10) astmel 0 võrdub 1. Ühest suuremate arvude logaritmid on positiivsed, ühest väiksemate arvude logaritmid on negatiivsed. Korrutise logaritm võrdub tegurite logaritmide summaga: $\ln(ab) = \ln a + \ln b$. Astmefunktsiooni logaritm $\ln x^a = a \ln x$. Näiteks $\ln 10^a = a \ln 10 = 2{,}303a$. Samal ajal $\log 10^a = a$. Üldistades saame $\ln y = 2{,}303 \log y$.

Logaritmides mingit arvu, sisuliselt *otsitakse eksponendi astendajat*, mis vastaks sellele arvule. Näiteks mõõtes mingis lahuses valguse läbilaske väärtuse x, leiame sellele vastava optilise paksuse $-\ln x$, või siis alusel 10 on see $-\log x$. Kuna läbilase on ühest väiksem, tuleb logaritm negatiivne, optilist paksust käsitame aga positiivse suurusena – sellest siis miinusmärk.

Üks sagedamini ettetulevaid logaritme on lahuse pH = –log [H^+]; pH *on negatiivne kümnendlogaritm vesinikioonide molaarsest kontsentratsioonist*. „Negatiivne“ tuleb jällegi sellest, et tavaliselt on vesinikioonide kontsentratsioon palju madalam kui ühemolaarne (M). Näiteks millimolaarsele (mM) kontsentratsioonile vastaks pH = 3, mikromolaarsele (μM) pH = 6, nanomolaarsele

(nM) pH = 9. Väga tugevates hapetes on võimalik isegi molaarsest suurem H^+ kontsentratsioon, nii et pH = 0 tähistab ühemolaarset, pH = –1 aga 10-molaarset vesinikioonide kontsentratsiooni.

Logaritmiline skaala leiab kasutust olukordades, kus parameetri väärtus muutub väga laiades piirides. Logaritmimine muudab 1, 10, 100, 1000 jne *geomeetriliselt progresseeruva* (kordades kasvava) suuruse *aritmeetiliselt progresseeruvaks* (arvude reana kasvavaks) suuruseks 0, 1, 2, 3.



Joonis 2.10. pH ja H^+ kontsentratsioon mikromolaarsuse lähedal.

Omadusel, et logaritm tegurite korrutisest transformeerub tegurite logaritmide summaks, $\ln(a \cdot b) = \ln a + \ln b$, põhines varem laialt levinud arvutuslükati, mis kujutas endast kahte omavahel nihutatavat joonlauda, kummalgi logaritmilised skaalad. Liikuva joonlaua null asetati kohastikku paigalseisva skaala mingi arvuga a ja liikuval skaalal mindi edasi arvuni b. Tulles tagasi paigalseisvale skaalale, oli selle koha peal logaritmide summale vastav korrutis ab. Tänapäeva arvutid leiavad logaritmi väärtuse arvridade summana, näiteks olgu Taylori rida

$$\ln z = \frac{(z-1)^1}{1} - \frac{(z-1)^2}{2} + \frac{(z-1)^3}{3} - \frac{(z-1)^4}{4} \ldots \quad (2.13)$$

Kuigi see töötab hästi, kui $0 < z < 2$, saab suuremaid arve alati esitada väiksemate korrutisena. Tähtis on mõista, et eksponendi väärtus on *irratsionaalarv* – igal juhul on see arvutatav vaid ligilähedaselt, sest arv e ei ole ratsionaalarv – st ei ole täisarv ega täisarvude suhe.

2.5.5. Spektrofotomeetria põhitõed

Spektrofotomeetria on laialdaselt kasutatav mõõteviis, mille korral määratakse lahustes (aga ka gaasides) segunenud ainete hulki kindlaks selle järgi, missuguse tõenäosusega nende molekulid neelavad lahust läbivat valgust selle erinevatel lainepikkustel. Molekulide keemilise seisundi muutumisel muutub nende elektronorbitaalide energia, mis väljendub valguse neeldumise muutumises – muutub lahuse neeldumisspekter. Seetõttu leiab spektrofomeetria kasutust ka biokeemiliste reaktsioonide detekteerimisel. Kuna valgus neeldub teepikkuse järgi eksponentsiaalselt, siis on siinkohal sobiv seda metoodikat veidi detailsemalt vaadata.

Kui mingid valgust neelavad molekulid on paigutatud ruumis – näiteks spektrofotomeetri küvetis – juhuslikult, siis asuvad nad alati osaliselt üksteise taga, mis jätab küll valguskiirele võima-



Joonis 2.11. Alt valgustatud klaas piimaga.

luse nende vahelt läbi pääseda, kuid seda väiksema tõenäosusega, mida tihedamalt on küvetis valgust neelavaid molekule. Ühe ja sellesama molekulide arvu korral on valguskiire läbipääs seda vähem tõenäoline, mida suurem on iga molekuli valgust neelav ristlõikepindala. Kokkuvõttes kirjeldab valguskiire läbipääsu tõenäosust eksponentfunktsioon, mille astendajaks on kõigi molekulide optiliste ristlõigete summa suhe küveti pindalasse, see tähendab, mitu ruutsentimeetrit molekulide neelavat pindala tuleb küveti iga ruutsentimeetri kohta:

$$I = I_0 e^{-\frac{\Sigma s_m}{s_0}}, \qquad (2.14)$$

kus Σs_m tähistab ruumiosas olevate molekulide neeldumisristlõigete summat ja s_0 on selle ruumiosa pindala, millele kvandid langevad. Tavaliselt on optilisteks mõõtmisteks kasutatavas küvetis kiire teepikkus 1 cm ja pindalaks võib lugeda 1 cm^2, seega valgust nõrgendavad molekulid, mis asuvad 1 cm^3 ruumalas. Niisuguse küveti jaoks valem (2.14) lihtsustub kujule

$$I = I_0 e^{-ns_m}, \qquad (2.15)$$

kus n on 1 cm^3 lahuses olevate molekulide arv ja s_m ühe molekuli ristlõikepindala. Tavaliselt antakse lahuse kontsentratsioon molaarsena (moolides liitris). Kui meil on c-molaarne lahus, siis 1 cm^3 lahuses on $0{,}001cN_a$ molekuli ja valgus nõrgeneb küvetti läbides järgmiselt:

$$I = I_0 e^{-0{,}001cN_a s_m}.$$

Võtame logaritmid mõlemast poolest:

$$\ln I = \ln I_0 - 0{,}001cN_a s_m$$

ja avaldame s_m:

$$s_m = \frac{1}{0{,}001cN_a} \ln \frac{I_0}{I} \qquad (2.16)$$

Kuna nõrgenemine sõltub lainepikkusest, siis tuleb ka s_m igal lainepikkusel erinev, kuid üldiselt palju väiksem kui molekuli enese füüsiline ristlõige, mis tähendab, et ainult vähesed molekuli tabavad kvandid selles ka neelduvad. Olgu meil näiteks ühe millimolaarne lahus, mis 1 cm küvetis nõrgendab valgust e korda ehk $I_0 / I = e$. Sel juhul on logaritmi väärtus 1 ja molekuli ristlõige $s_m = 1{,}66 \cdot 10^{-18}$ cm^2 = $1{,}66 \cdot 10^{-22}$ m^2 , mis vastaks mustale kettale diameetriga $1{,}45 \cdot 10^{-11}$ m ehk 14,5 pm. Tüüpilisel juhul on see mõõt lahustunud molekuli läbimõõdust umbes

kümme korda väiksem, mis tähendab, et selles näites toodud arvude kohaselt neeldub umbes üks iga saja molekuli tabanud kvandi kohta (kümme korda väiksem läbimõõt tähendab sada korda väiksemat pindala). Et umbes niisama nõrgalt neelab valgust ka klorofüll, siis on taimelehte tarvis sünteesida vähemalt saja molekuli paksune klorofülli kiht, et päikesevalgus enam-vähem ära neelata.

Kuna küvetti läbinud footonite hulk kahaneb eksponentsiaalselt, kui küvetis asuvate valgust neelavate molekulide arv suureneb proportsionaalselt, on spektrofotomeetrias mõõtmistulemused kasulik esitada mitte lineaarse *läbilaske koefitsiendina* I / I_0, vaid logaritmilise *optilise paksusena*, kas kümnendlogaritmina $\log (I / I_0)$ või naturaallogaritmina $\ln (I / I_0)$. Et $\ln 10 = 2{,}303$, siis on kümne alusel mõõdetav ühik suurem kui eksponendi alusel mõõdetav, seega on optilise paksuse mõõdetud arvväärtused sama arv korda väiksemad.

Spektrofotomeetria – ja eksponentsiaalse sõltuvuse olemuse üldse – saab kokku võtta arusaama, et kuigi on antud palju võimalusi mingi sündmuse toime panemiseks, tänu juhustele võib see ikkagi jääda toimumata.

2.6. Esimest järku diferentsiaalvõrrandid

Võrrandid on matemaatilised seosed funktsioonide, see tähendab suuruste väärtuste vahel. Näiteks olgu seos täisnurkse kolmnurga külgede vahel

$a^2 + b^2 = c^2$, millest leiame $c = \sqrt{a^2 + b^2}$,

kus c on hüpotenuusi ja a ning b kaatetite pikkus. Sageli aga ei tea me asjade täielikku suurust, kuid näeme nende muutumisi. Ja alati ei olegi asja „täielik suurus" määratav. Triviaalne näide on liikumine. Alustame liikumist näiteks Tartus ja jõuame Põltsamaale. Mis on siin maanteel liikumise täielik suurus, kas see, kui alustaksime Tallinnast ja jõuaksime Luhamaale, kattes kogu Tallinna–Luhamaa maantee E263? Aga maantee jätkub ju teisel pool riigipiiri. Niisugustes lihtsates asjades me ei mõtlegi, et tegeleme diferentsiaalvõrrandi integreerimisega mingis selle osas, matemaatiliselt väljendudes „piiratud rajades".

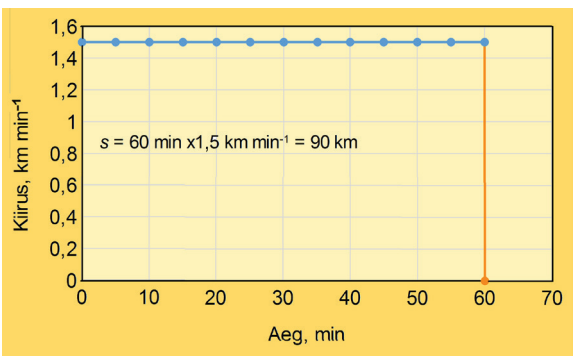
Diferentsiaalvõrrandid on matemaatilised seosed mitte suuruste eneste vahel (nagu seda on funktsioonid ja võrrandid), vaid suuruste *muutuste* vahel. Näiteks liikumisel, kui üks suurus – aeg – muutub dt võrra, siis teine suurus – teepikkus – muutub ds võrra. Lõpmatult lühikeses ajavahemikus dt läbitud teepikkus $ds = v dt$, kus v on kiirus. See valem ongi diferentsiaalvõrrand – seos suuruste s ja t pisikeste muutuste või „juurdekasvude" vahel. Kui kiirus v on konstantne, siis niisugune võrrand laheneb lihtsalt – kõigi dt-pikkuste ajalõikude v-ga korrutamisel ja kokkuliitmisel – *integreerimisel* – saame läbikäidud teelõikude summa:

$\int ds = \int v dt = v \int dt$ ehk $s = vt + s_0$.

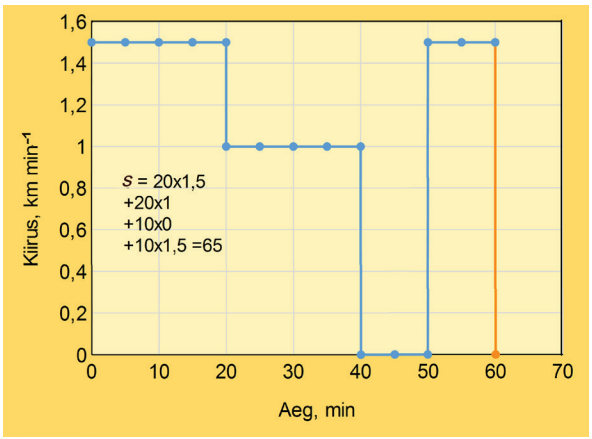
Siin s_0 tähistab liikumise eraldi määratud alguspunkti ehk *algväärtust* ehk *integ-*

reerimiskonstanti, millele liitub diferentsiaalvõrrandist arvutatud tee osa. *Esimest järku* diferentsiaalvõrrand annab lahendina funktsiooni (s) muutuse, kuid ei määra, millisest algpunktist muutumist alustati. Seetõttu ei tea me ka, kuhu välja jõudsime. Integreerimiskonstant s_0 ehk algväärtus näitabki, kust alustati. Meie autosõidu näites peaksime kirjutama s_0 = 186 km (Tartu asukoht maanteel), Tallinna suunas liikudes oleksime aga pidanud kiirusele v andma negatiivse märgi, et lõpp-punkti s tegelik asukoht oleks Põltsamaa (maantee positiivne suund, kuhupoole kilomeetripostide näit kasvab, on ju Tallinnast eemale). Praktilistes ülesannetes määratakse integreerimiskonstant ehk algväärtus mingist lisateabest, mis auto kiirusega seotud ei ole. Juba keerukam on juhtum, kus integreeritav suurus – antud juhul kiirus v – ei ole konstantne, vaid muutub koos ajaga: lihtsaimaks näiteks on ühtlaselt kiirenev liikumine keha kukkumisel. Siis $v = at$, kus a on kiirendus – kiirendus näitab kiiruse muutumise kiirust.

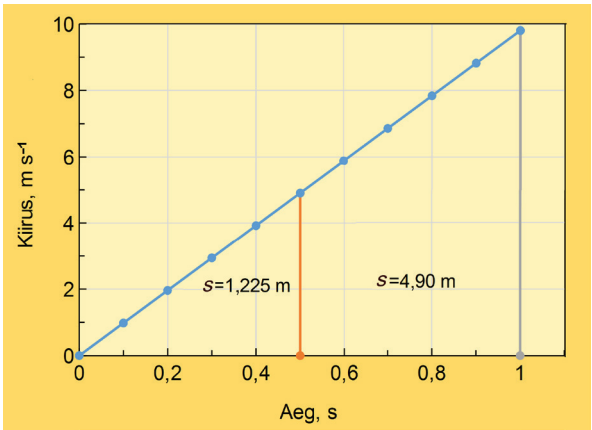
Muutuvate suuruste integreerimise põhimõttele on lihtsaim läheneda graafiliselt. Integreerimise teel leitakse suurusi, mis avalduvad *kahe komponendi korrutisena*. Näiteks oli teepikkus $s = vt$, kus v on kiirus ja t aeg, hiljem kohtume tööga $A = fs$ kus f on jõud ja s teepikkus või $A = pV$ kus p on gaasi rõhk ja V selle ruumala. Joonestame graafiku, kus abstsissteljele (x-teljele) paneme *sõltumatu* muutuja, mille suurusel laseme vabalt kasvada. Ülaltoodud näites oli sõltumatuks muutujaks aeg t, aga töö arvutamisel on selleks edasiliikumine, seega teepikkus s või ruumala V suurenemine. Ordinaatteljele (y-teljele) paigutame *korrutise teise teguri*, olgu see siis kiirus v või jõud f või rõhk p. Alustame juba tuntud autosõidu näitest ja joonestame graafiku, milles x-teljeks on aeg t, y-teljeks kiirus v (mitte teepikkus!). Kõige lihtsamal, ühtlase liikumise juhul, kui kiirus on konstantne, $v = const$, see tähendab aja t kasvades kiirus on üks ja seesama, saame horisontaalse joone. See lihtsaim näide selgitab, et niisugusel graafikul otsitav suurus – teepikkus s – väljendub graafikujoone ja x-telje vahelise kujundi – antud juhul ristküliku – *pindalana* nullist ajahetkeni



Joonis 2.12. Teepikkus ühtlasel liikumisel.



Joonis 2.13. Teepikkus astmeliselt muutuva kiirusega liikumisel.



Joonis 2.14. Teepikkus ühtlaselt kiireneval liikumisel.

t: $s = vt$ (joonis 2.12). Ka keerukamatel juhtudel, kus v ei ole konstantne, tuleb niisamuti otsida v-graafiku ja x-telje vahele jääva kujundi pindala (joonis 2.13).

Huvitavamad on juhud, kus kiiruse muutumine ajas on mingi reegli järgi ette määratav. Ebaühtlastest liikumistest lihtsaim on ühtlaselt kiirenev liikumine kiirendusega a, kus $v = at$. Niisuguse liikumise kiiruse graafik algab nullist: kui $t = 0$ siis $v = 0$ ja tõuseb konstantse kaldega sirgjoonena, moodustades x-telje kohale kolmnurga (joonis 2.14). Teepikkus s oleks nüüd selle kolmnurga pindala nullist kuni ajahetkeni t, mil $x = t$ ja $y = at$.

Kolmnurga pindala võrdub aluse ja kõrguse poole korrutisega:

$$s = \frac{t \cdot at}{2} = \frac{at^2}{2}. \qquad (2.17)$$

See ongi ühtlaselt kiireneval liikumisel läbikäidud teepikkuse valem, mille peamiseks rakendusalaks on gravitatsiooni-

väljas Maa raskuskiirendusega $a = g$ langevate kehade liikumine, aga ilma selle valemita pole võimalik mõista ka kineetilise energia olemust, kus tehtud töö arvutatakse jõu ja selle poolt kiirendatava liikumise tõttu läbikäidud teepikkuse korrutisena (lõik 3.5). Valemist 2.17 saab kergesti leida näiteks aja, mis kulub kõrguselt s maapinnale langemiseks:

$$t = \sqrt{\frac{2s}{a}}. \qquad (2.18)$$

Keerukam on vastata küsimusele, kui suure kiiruse on ühtlaselt kiirenev keha saavutanud teepikkuse s läbimisel. Siin tuleb arvestada, et

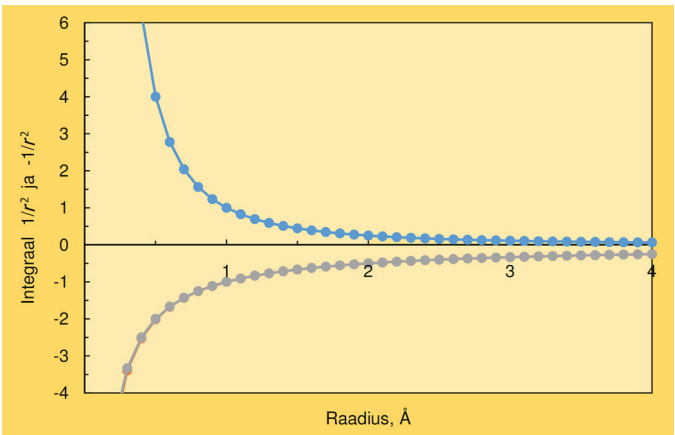
$$v = at = a\sqrt{\frac{2s}{a}} = \sqrt{2as}. \qquad (2.19)$$

Need valemid kirjeldavad ühtlases jõuväljas konstantse kiirendusega liikuvat keha ja me pöördume nende juurde tagasi järgmises peatükis, kui selgitame kineetilise energia mõistet. Olles aga diferentsiaalvõrrandi integreerimise juures, vaatleme ka keerukamaid juhtumeid, kus integraali pindala leidmine ei ole enam nii lihtne, nagu see oli kolmnurga puhul.

Praktilistes arvutustes leitakse keerukate funktsioonide alune pindala, jagades x-telje nii väikesteks lõikudeks dx, mille jooksul y väärtus muutub nii vähe, et seda võib lugeda konstantseks. Kui niisugune lõigukene asub mingi x väärtuse lähedal, siis sellele vastab y väärtus $y = f(x)$ ja lõigukese kohal oleva kitsa ristküliku pindala $ds = f(x)dx$. Pikema lõigu all asuv pindala leitakse, summeerides kõigi pisikeste ristkülikute pindalad:

$$\sum_{x=a}^{x=b} \Delta s = \sum_{x=a}^{x=b} f(x)\Delta x \Rightarrow \int f(x)dx\,. \qquad (2.20)$$

Kui dx on juba väga väike, siis niisugune summa läheneb integraali väär-



Joonis 2.15. Ülemine paneel näitab, kuidas elektronile mõjuv tõmbejõud kahaneb kauguse r suurenedes tuumast. Alumine paneel (hall joon) näitab potentsiaalse energia kasvamist negatiivselt väärtuselt nulli suunas elektroni eemaldumisel tuumast. Kui elektron on tuumale lähemal kui 0,3 Å on energia väiksem kui –3 suhtelist ühikut, kuid läheneb nullväärtusele, kui r on suurem kui 4 Å.

tusele rajades $x = a$ kuni $x = b$. „Rajad" tähendavad x väärtusi, millest milleni summeerimine toimub. Niimoodi võib arvutis numbriliselt arvutada igasuguse pideva funktsiooni integraali, mille jaoks $y = f(x)$ on teada (joonis 2.15). Mõne lihtsa funktsiooni jaoks aga saab integraali leida analüütilise avaldisena.

Ülaltoodud teepikkuse arvutuses paneme tähele, et kui y-teljel oli null-astme funktsioon $v = const$, siis integraal avaldus esimese astme funktsioonina vt. Kui y-teljel oli esimese astme funktsioon $v = at$, siis integraal avaldus teise astme funktsioonina $at^2 / 2$. Numbrilise integreerimisega võib kontrollida, et see reegel kehtib kõigi astmefunktsioonide jaoks nii positiivse kui ka negatiivse astendaja korral:

$$\int ax^0 dx = \frac{ax^1}{1}; \quad \int ax^1 dx = \frac{ax^2}{2}; \quad \int ax^2 dx = \frac{ax^3}{3}. \tag{2.21}$$

Ka negatiivsete astendajate jaoks, mis on väiksemad kui –1, jääb reegel kehtima:

$$\int \frac{a}{x^2} dx = \int ax^{-2} dx = a\frac{x^{-1}}{-1} = \frac{a}{-x} = -\frac{a}{x}.$$

Üldvalemina:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}. \tag{2.22}$$

Erandiks on ainult integraal, mis annaks tulemuseks null-astme funktsiooni jagatuna nulliga:

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x. \tag{2.23}$$

Sageli on tegu järgmise diferentsiaalvõrrandiga, mis põhineb teadmisel, et suuruse A muutumise *kiirus* (näiteks aja dt või ka ruumis teepikkuse dx läbimisel) on võrdeline suuruse A enesega – st muutub seda kiiremini, mida suurem ta ise on. Nii on see näiteks vedeliku väljavoolamisel reservuaarist, elektrimahtuvuse (kondensaatori) tühjenemisel, radioaktiivse aine lagunemisel, valguskvantide liikumisel läbi neelava aine – kõigil neil juhtudel tekib eksponentsiaalne funktsioon järgmise diferentsiaalvõrrandi lahendina, mis ise ütleb, et suuruse A kahanemise kiirus on võrdeline tema enese suurusega:

$$\frac{dA}{dt} = -kA. \tag{2.24}$$

Lahendamiseks rakendame matemaatiliste teisenduste reegleid, viies A ühele poole ja t teisele poole (eraldades muutujad):

$$\frac{dA}{A} = -kdt$$

ja nüüd integreerides

$$\int \frac{dA}{A} = -\int kdt,$$

mis annab tulemuseks

$$\ln A = -kt + \ln A_0 \text{ ehk } \ln \frac{A}{A_0} = -kt, \tag{2.25}$$

millest $A = A_0 e^{-kt}$. (2.26)

Nagu panite tähele, integreerimiskonstant kirjutati seekord logaritmi kujul, $\ln A_0$, et muutuse alguspunkt viia sisse

suhtena, mitte *vahena* lõpp-punkti suhtes. Viimase valemi võib kirjutada ka kujul

$$A = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (2.27)$$

kus $\tau = 1 / k$. Need valemid kirjeldavad eksponentsiaalseid protsesse, milles τ on nn *eksponendi tegur* (konkreetsel juhul *ajategur*) ja k on *kiiruskonstant*. Aja τ möödudes on eksponentsiaalselt kahanev protsess vähenenud suhtes $e^{-1} = 0{,}368$. Kahe ajateguri möödudes $e^{-2} = 0{,}135$ ja $e^{-3} = 0{,}050$. Eksponentsiaalsete protsesside praktilise lõppemiseni kulub vähemalt 3τ kuni 5τ, aga täiesti nullini ei kahane eksponent kunagi.

Kui diferentsiaalvõrrand 2.24 juhtub näitama, et suurus mitte ei kahane, vaid kasvab iseendaga võrdeliselt, saame samasuguse eksponentsiaalse lahendi, aga positiivse astendajaga. Positiivse eksponendiga kirjeldub näiteks populatsiooni (bakterite koloonia) kasv, taime kasvu algfaas, majanduse (kapitali) kasvu algfaas, aga ka viirusinfektsiooni levik – nii kaua kui süsteemi iga element suureneb (paljuneb), ilma et teised omasugused teda mõjutaksid. Protsess küllastub tasapisi konstantsele väärtusele, kui koloonia muutub nii tihedaks, et naaberrakud peavad toidu, valguse, jne pärast konkureerima. Aja t asemel võib esineda ka teepikkus, näiteks kui valguskvandid läbivad neelavat ainet või juhuslikult asetatud neelavaid objekte (taimkatte lehestikku). Siis näitab konstant k valguse (või ainet läbiva kiirguse) nõrgenemist *kordades teepikkuse ühiku kohta*. Kui mingis ülesandes peaks vaja olema eksponentsiaalset protsessi integreerida, siis eksponentfunktsiooni integraal on seesama eksponent:

$$\int e^{-ax} dx = -ae^{-ax}. \qquad (2.28)$$

Nende diferentsiaalvõrrandite lahendamiseks pidime integreerima funktsiooni, mis määras seose diferentsiaalide (väikeste muutuste) vahel. Kui diferentsiaalvõrrand on kirjutatud üldisel kujul, siis tema lahendina ei otsita mitte arvu (mingi funktsiooni väärtust), vaid funktsiooni ennast matemaatiliselt üldisel kujul. Diferentsiaalvõrrandi integreerimise tulemusena leitaksegi niisugune *funktsioon*, nn *määramata integraal*, mille leidsime näiteks astmefunktsiooni (valem 2.22) või eksponentfunktsiooni (2.28) reegli järgi. Kui tahetakse aga leida selle funktsiooni mingeid arvväärtusi, siis peab teadma integreerimiskonstanti (algväärtust, kust protsess lähtus) ja kui kaua või kui kaugele see toimus. Nende niinimetatud ääretingimuste arvestamine toimub *määratud integraali* arvutamise teel. Näiteks kui keha alustab liikumist nullkiirusest ja liigub ühtlaselt kiirenevalt kiirendusega a m s^{-2} (loe: meetrit sekundis sekundis, see on kiirenduse ühik, lõik 3.4) siis aja möödudes tema kiirus on $v(t) = at$. Keha asukoha muutuse leidmiseks pika ajavahemiku $t_2 - t_1$ jooksul tuleb kasutada määratud integraali:

$$x_2 - x_1 = \int_{t_1}^{t_2} v(t)dt$$

ehk antud juhul $x_2 - x_1 = \int_{t_1}^{t_2} atdt$. (2.29)

Määratud integraali arvutatakse nii, et leitakse määramata integraali väärtus ülemisel rajal t_2 ja lahutatakse sellest määramata integraali väärtus *alumisel rajal* t_1:

$$x_2 - x_1 = \int_{t_1}^{t_2} atdt = \frac{at_2^2}{2} - \frac{at_1^2}{2} = \frac{a(t_2^2 - t_1^2)}{2}. \quad (2.30)$$

Kui $t_1 = 0$ siis $x = \frac{at^2}{2}$ iga aja t korral, sest $x_1 = 0$.

2.7. Teist järku diferentsiaalvõrrand – võnkumised

Tuletame meelde, et diferentsiaalvõrrandi *lahendamine* tähendab niisuguse funktsiooni *otsimist ja leidmist*, mille muutumise kiirus vastab võrrandis ette antud tingimustele. Kui esimest järku diferentsiaalvõrrand andis ette tingimused funktsiooni *muutumise kiirusele* (esimest järku tuletis), siis teist järku diferentsiaalvõrrand annab ette tingimused funktsiooni *muutumise kiiruse muutumise kiirusele* (teist järku tuletis). Teist järku diferentsiaalvõrrandi näiteks on harmooniliste (sinusoidaalsete) võnkumiste võrrand, mis põhineb teadmisel, et pendlit (või vedru) tasakaalupunkti tagasitõmbav jõud on võrdeline hälbega h tasakaaluasendist (ärgem laskem end segada, et asendit x tähistatakse nüüd h!). Kuna jõud põhjustab kiiruse muutumise ehk kiirenduse, siis väidab see võrrand, et võnkuva massi kiiruse muutumise kiirus (kiirendus) on võrdeline hälbega tasakaaluseisust ja on suunatud tasakaaluasendi poole:

$$m\frac{d^2h}{dt^2} = -kh, \quad (2.31)$$

kus võrrandi vasak pool = ma ja parem pool = f Newtoni teises seaduses (lõik 3.4). Võrdetegur k on oma sisult *elastsuskoefitsient*, mis näitab, kui kiiresti kasvab tagasitõmbav jõud hälbe suurenemisel.

Võrrand 2.31 nõuab, et tema *lahendiks saab olla niisugune funktsioon, mille teine tuletis – tema muutumise kiiruse muutumise kiirus – oleks sarnane (võrdeline) tema endaga*. Otsekohe tuleb meelde kaks niisugust funktsiooni – eksponent- ja siinusfunktsioon. Eksponentfunktsiooni iga tuletis – ükskõik mitmenda muutumise kiiruse muutumise kiirus – on ikkagi sellesama astmenäitajaga eksponent. Eksponentfunktsioon kirjeldab häirituste (tasakaalust kõrvalekaldumise) ühekordseid relaksatsioone (tasakaalu tagasiminekuid), mille puhul vastassuunalist „ülelööki" ei teki. Näiteks võiks olla auto vedrustus, kus amortisaatorid peavad iga jõnksu järel kindlustama sujuva stabiliseerumise, ilma et tekiks korduvaid võnkumisi.

Vastupidiselt eksponendile kirjeldab siinusfunktsioon pidevalt korduvaid võnkumisi. Siinusfunktsiooni tuletis on koosinus – tema läbib maksimumi siis, kui siinus läbib nulli, ja nulli siis, kui sii-

nus läbib maksimumi. Koosinuse tuletis on aga on uuesti siinus – seega siinuse teine tuletis on siinus (aga ka koosinuse teine tuletis on koosinus). Häirituste vähekustuvad relaksatsioonid tekitavad tugevaid vastassuunalisi ülelööke, mis jäävadki korduma. See võrrandi 2.31 lahend kirjeldab näiteks pendli võnkumist või kiskja ja saaklooma populatsioonide siinusekujuliselt võnkuvat tasakaaluolekut ajas (nn Volterra võrrand):

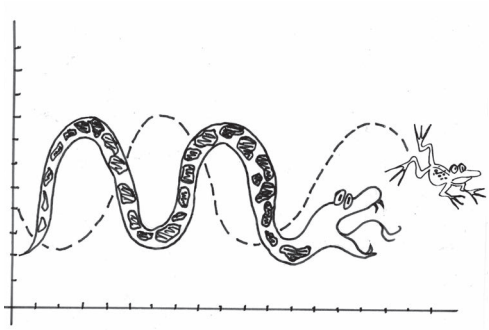
$$h(t) = A\sin(\omega t + \phi), \qquad (2.32)$$

kus A on maksimaalne hälve (amplituud) ja ω on *ringsagedus*.

Viimane termin tuleneb siinusfunktsiooni argumendiks oleva *nurga mõõtmise ühikust*. Võiksime öelda lihtsalt *sagedus*, kui nurga mõõtühik oleks *täisring*. Sagedus tähendaks siis täisringi sekundis. Teaduslikus kirjanduses mõõdetakse nurka isegi mitte kraadides, vaid radiaanides: üks *radiaan on niisugune nurk, mille haarade vahele jääva kaare pikkus on võrdne raadiusega*. Selles mõõtühikus oleks täisringile vastav nurk siis 2π radiaani, nurga muutumise kiirus üks täisring sekundis tähendaks aga 2π radiaani sekundis. Seega, ringsagedus on sagedusest 2π korda suurem, väljendades siinuse argumentnurga muutumise kiirust *radiaani sekundis*. Ringsagedus on sama sisuga nagu sagedus ν *(kreeka nüü) võnget sekundis*, aga on sellest 2π korda suurema arvväärtusega. Ringsageduse asemel oleks isegi parem kasutada sisulisemat terminit *radiaansagedus*.

Lahendist tuleneb, et ringsagedus ω, võnkeperiood τ ja võnkesagedus ν väljenduvad järgmiselt:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \tau = \frac{2\pi}{\omega} \quad \text{ja} \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi}. \qquad (2.33)$$



Volterra võrrand.

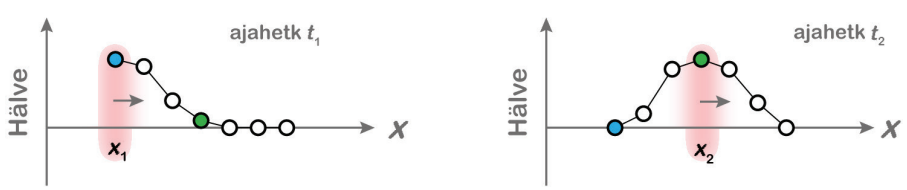
Valemitest 2.33 esimene selgitab ka, miks radiaan on otstarbekohane nurga mõõtühik: kui mõõtühikuks oleks täisring, siis esineks 2π kordajana selles valemis. Võnkumise sagedus on seda suurem (periood seda lühem), mida kiiremini kasvab keskpunkti poole tagasi tõmbav jõud *kh* ja mida väiksem on võnkuva substantsi inerts, mis mehaaniliste võngete puhul võrdub keha massiga. Selleks, et määrata, missuguses siinusfunktsiooni punktis asub võnkuv keha teatud ajahetkel, on lisaks teist järku diferentsiaalvõrrandi lahendiks olevale siinusfunktsioonile tarvis teada veel *kahte* algtingimust: algkoordinaati, millest liikumine algab, ja liikumise algkiirust (esimest tuletist koos selle suunaga kas tasakaalupunkti poole või sellest eemale). Lahendis kujul 2.32 on esitatud küll juba algkiirusest välja arvutatud amplituud A ja algnurga väärtus ϕ.

Tähtis on mõista, et võnkumiste tekkimise üldiseks tingimuseks on *inertsi olemasolu*: kui keha liigub tasakaalupunktist eemale, siis suureneb vastu mõjuv jõud, mis tekitab *tagasisuunalise kiirenduse*, kuid mitte kohe vastava tagasisuunalise kiiruse. Inertsi tõttu jääb võnkuva keha tagasipööre hiljaks ja seda rohkem, mida suurem on mass. Rõhutame seda sellepärast, et elektrilistes võnkumistes hakkab sagedust määrama massi m kohal *induktiivsus* ja elastsuse k kohal *elektrimahtuvus (selle pöördväärtus)*.

2.8. Osatuletistega diferentsiaalvõrrand – lained

Tagapool (ptk 3) tutvume elektroni käitumisega aatomis, kus ta asub tuuma tõmbejõudude mõjualas, kuid ei ühine tuumaga, vaid levib lainetades üle tuuma. Jõuame arusaamale, et elektron kui materiaalne osake on mateeria lainenähtus, mis võngub ruumis aatomituuma läheduses. Ettevalmistuseks tuletame meelde lainetega seotud nähtused ja terminid: laine kui ajaline ja ruumiline nähtus, laine peamised parameetrid, *lainete interferents, seisulaine ja lainepakett.*

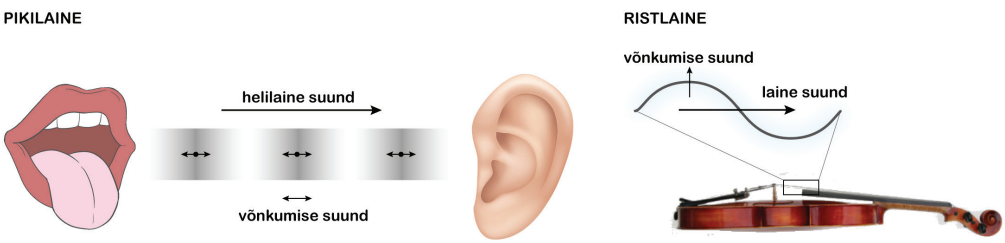
Laine kujutab endast võrrandi 2.31 kohaselt võnkuvat häiritust, aga võnkumas ei ole mitte üksainus osake. Selle asemel vaadeldakse ruumi, milles on palju sarnaseid osakesi, mis mõjuvad üksteisele nii tõmbe- kui ka tõukejõuga, et hoida mingit omavahelist distantsi. Kui ühte osakest *häirida*, tõmmates teda jõudude tasakaaluasendist eemale, siis hakkavad talle mõjuma naabrite põhjustatud jõud ja ta hakkab võnkuma oma tasakaaluasendi ümber – nii nagu eelmises osas kirjeldatud. Kuna aga jõud mõjuvad *tema ja naaberosakeste vahel*, siis põhjustavad tema liikumised liikumisi ka naabritel: tema võnkumine kandub üle naabritele (vt Newtoni kolmas seadus, lõik 3.4). Aga inertsi tõttu – nagu see võnkumistegi puhul oli – järgivad naabrid esmast võnkujat mitte otsekohe, vaid mingi hilinemisega. Ka siin tuleneb hilinemine sellest, et osakese paigast nihkudes lähevad tema ja naabrite vahelised jõud tasakaalust välja ja naabritele tekib *kiirendus* suunas, mis järgib esmase võnkuja liikumist. See aga tähendab, et iga järgmine



Joonis 2.16. Laine kui häirituse levik. Laine (antud juhul ristlaine) korral ei levi ruumis mitte keskkonnaosakesed ise, vaid nende hälve tasakaaluasendist ehk *häiritus* (joonisel tähistatud roosa pilvega).

tasakaalust välja viidud osake tõmbab kaasa liikuma oma naabreid, kuid jällegi hilinemisega. Mehaaniliste võnkumiste puhul – nagu pillikeeles või vee pinnalainetes – on hilinemise põhjuseks massiga seotud inerts: iga osake, millele hakkab mõjuma jõud, järgib jõu suurust ja suunda inertselt hilinedes. Oluline on mõista, et ruumis levivaks nähtuseks on nimelt see *häiritus* ehk keskkonnaosakeste kõrvalekalle tasakaaluolekust, *osakesed ise koos lainega ruumis edasi ei kandu*, vaid üksnes võnguvad perioodiliselt tasakaaluasendi ümber (joonis 2.16).

Laineid, mille korral keskkonnaosakeste võnkumine toimub risti laine levimissuunaga, nimetatakse *ristlaineteks*. Ristlaine näiteks on võnkumised pillikeeles, samuti kujutatakse ka vaakumis levivaid elektromagnetlaineid. Õhus levivad helilained seevastu kujutavad endast *pikilainet*, sest siin toimub õhu molekulide võnkumine paralleelselt laine levimissuunaga (joonis 2.17).



Joonis 2.17. Hääl on õhu molekulide *pikilainetus* edasi-tagasi hääle levimise suunas, pillikeelel levivad selle suhtes risti suunatud *ristlained*.

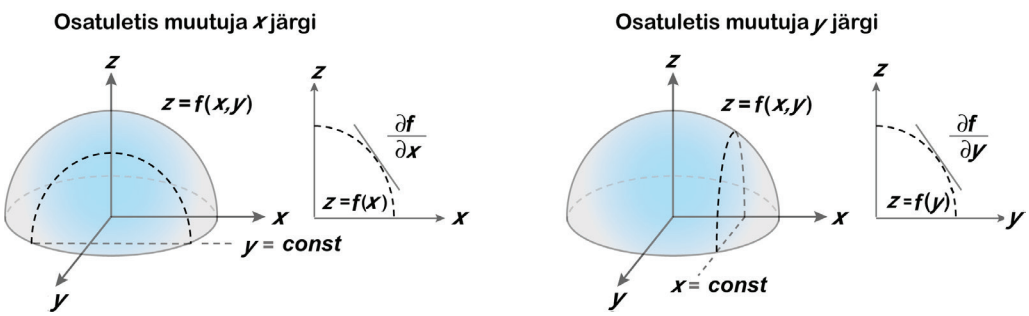
Lainetuse matemaatiline kirjeldamine on keerukam kui seda oli võnkumise kirjeldamine, sest lainel kui keskkonnas levival häiritusel on üheaegselt nii ruumiline kui ka ajaline sõltuvus – seega tasakaaluasendist kõrvalekalde funktsioon sõltub mitte ainult ajast t, vaid ka kolmest ruumikoordinaadist. Aatomis toimuvaid elektroni võnkumisi tuleb kindlasti vaadelda kolmes ruumikoordinaadis, siin aga vaatleme ühemõõtmelist juhtu, et lainetuse füüsikalisi põhimõtteid kergemini mõista.

Ruumikoordinaadi sissetoomiseks kujutleme, et tegemist on pärlikeega, milles pärlid on kinnitatud pingule tõmmatud kumminöörile. Anname ühele pärlile – nimetame teda „alustaja“ – kerge kõksu, lüües ta liikuma parempoolse naabri suunas. Nihke arenedes suureneb tagasitõuke jõud paremalt ja ka tagasitõmbe jõud vasemalt. Kui mõlemad naabrid oleksid väga suure massiga, siis neile mõjuvad vastujõud (vt Newtoni kolmas seadus, lõik 3.4) neid paigast ei liigutaks, aga kui nad on alustajaga sama suured, siis ka nemad liiguvad veidi sellessamas suunas nagu alustaja, kuigi veidi hilinedes. Lüües ühte pärlit paremale, liigub varsti samas suunas juba kolm, aga sedasama mõtet edasi arendades veelgi suurem grupp pärleid. Ei ole aga raske

ette kujutada, et üsna varsti tekib paremale suunas liiklusummik – suurenenud tihedus – sest kõigi naabrite vahemaad vähenevad ja kõigi edasiliikumist takistab naaber järjest rohkem. Olukorrast ei ole teist väljapääsu, kui liikumise suund tasakaaluasendi poole tagasi pöörata. Vasakult tulijatega on sama lugu: nemad vajutavad aga alguses gaasi, et tekkivat tühimikku ära kasutada, kuid üsna varsti sunnivad ettejääjad ka neid tagasi pöörama. Nagu tähele panite, alustasime kirjeldust kumminööril paigal püsivatest pärlitest, mis saavad ainult edasi-tagasi võnkuda, hiljem aga jõudsime autoliikluseni, milles toimuvaid pikivõnkumisi on vist enamik lugejaid ka ise kogenud. Ega seal palju muud vahet ei olegi kui see, et pärlid on keskmiselt paigal ja lainetus saab toimuda vaid edasi-tagasi, autod aga liiguvad mingi keskmise kiirusega, näiteks 30 km h^{-1}, ja lainetus toimub amplituudväärtuste 20 km h^{-1} ja 40 km h^{-1} vahel. Ja autot pidurdav jõud ei ole täpselt pöördvõrdeline kaugusega eesliikujast, mistõttu liikluse võnkumised ei ole harmoonilised. Matemaatiliselt on aga lihtsaim kirjeldada ühemõõtmelist harmoonilist lainetust, milles vastu mõjuv jõud on võrdeline kaugusega tasakaaluseisundist.

Et nüüd on meil ajale lisaks ka ruumikoordinaat, siis tuleb võnkevõrrand 2.31 välja kirjutada mõlema koordinaadi jaoks. Selleks tuleb tuletise mõistet laiendada osatuletiseks. *Osatuletis ühe koordinaadi suhtes on funktsiooni muutumise kiirus tingimusel, et selle* ülilühikese *aja või kauguse muutumise jooksul teine argument ei muutu* (joonis 2.18).

Nagu näeme, on see teatud matemaatiline idealisatsioon, sest kui joonisel 2.18 toodud näites võis kerapinna kallet kergesti kujutleda kas ainult x-telje



Joonis 2.18. Mitme muutuja funktsiooni osatuletis funktsiooni $z = f(x, y)$ näitel. Kahe muutuja funktsiooni $z = f(x, y)$ graafiliseks esituseks on kolmemõõtmelises ruumis asuv pind, mille iga punkti kõrgus z sõltub üheaegselt muutujate x ja y väärtustest. Antud juhul on graafikul kujutatud raadiusega r kera pinda võrrandiga $z = \sqrt{r^2 - x^2 - y^2}$. Lõigates seda pinda vastavalt x- või y-teljega paralleelse tasandiga, saame kahe muutuja funktsioonist $z = f(x, y)$ ainult muutujast sõltuva funktsiooni $z = f(x)$ (y-teljega paralleelne lõige) või ainult muutujast y sõltuva funktsiooni (x-teljega paralleelne lõige). Selliseid algselt kahe või enama muutuja funktsioonist pärit ühe muutuja funktsioonide tuletisi vastava koordinaadi järgi nimetataksegi *osatuletisteks.*

või ainult *y*-telje suunas, siis kaugus *x* ei saa põhimõtteliselt muutuda ilma, et muutuks ka aeg *t*. Et aga sageli (ja ka meie juhul) jõutakse lõpuks lahenditeni, mis kujutavad endast ühemõõtmeliste funktsioonide korrutist – seda võtet nimetatakse muutujate eraldamiseks – siis jõutakse tõeni ka niisugust, ligikaudse lähenduse kaudu suunduvat teed mööda.

Juba võnkevõrrandi juures kogesime, et diferentsiaalvõrrandi lahendamine on põhimõtteliselt niisuguse funktsiooni *otsimine*, mis muutuks võrrandiga määratud tingimustele vastavalt. Võnkumiste võrrand 2.31 näiteks esitas tingimuse, et funktsiooni teine tuletis aja järgi olgu sarnase kujuga nagu funktsioon ise. Lainetuse puhul teame kirjeldatu kaudu ainult seda, et võnkumised toimuvad nii aja- kui ka ruumikoordinaadis omavahel sarnaselt. Vastav võrrand oleks siis ülilihtne:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\,, \tag{2.34}$$

kus ∂ tähistab osatuletist erinevalt täistuletisest *d*. Nii lihtsana ei sisalda see võrrand tõesti mingit muud informatsiooni peale selle, mis öeldud – tagasitõmbav jõud on võrdeline hälbega tasakaaluolekust nii aja kui ka ruumikoordinaadi muutudes. Lisandunud on aga uus parameeter *v*, *lainetuse levimise kiirus*. Tahkes pulgas levivat lainet analüüsides (sarnaselt ülalkirjeldatud pärlikeega) saab kiiruse *v* avaldada aine omaduste kaudu:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}\,, \tag{2.35}$$

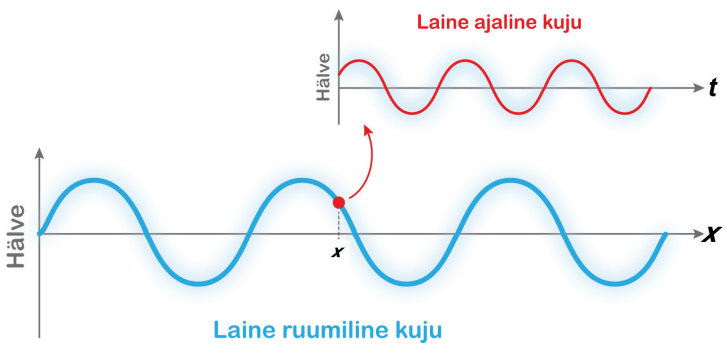
kus ρ on *keskkonna masstihedus* ja *E* on *keskkonna Youngi moodul*, mis näitab elastsusjõu kasvu kui keskkond deformeerub. Pangem tähele, et üksiku võnkuva objekti parameetrite asemel on siin tegemist *keskkonna parameetritega* – sest laine levib keskkonnas. Huvitav on veel see, et kui keha võnkumiste puhul määrasid mass ja elastsusjõud võnkesageduse, siis lainetavas keskkonnas avaldub nende kaudu vaid laine levimise kiirus, *võnkesagedus aga jääb lainevõrrandiga määramata*. Võnkumiste puhul oli mass keha enese omadus, aga jõu määras mingi väline asjaolu – vedru elastsus või raskusjõud. Lainetuse puhul iseloomustavad nii mass kui ka elastsusjõud keskkonda kui tervikut ja nende suhe määrab vaid laine levimise kiiruse keskkonnas, võnkesagedus võib seejuures olla igasugune. Füüsikaliselt on siin tagapõhjaks fakt, et nii elastsusjõud kui ka mass osalevad ühteviisi nii ajalise võnkumise kui ka ruumilise edasilevimise juures, jättes määramatuks ühe parameetri kahest.

Võrrandi 2.34 lahendina vaatleme siin kõige lihtsamat, siinuslainet. Sel juhul kirjeldab keskkonnas leviva häirituse ajast ja ruumikoordinaadist sõltuvat kulgu siinusfunktsioon:

$$h(x, t) = A \cdot \sin(\kappa x \pm \omega t), \tag{2.36}$$

kus *A* on hälbe maksimaalne ulatus ehk laine *amplituud*, κ (kreeka kapa) laine ruumilist korduvust iseloomustav *radiaantihedus*, radiaani m^{-1}, ja ω laine ajalist korduvust iseloomustav *radiaansagedus*, radiaani s^{-1} (joonis 2.19). Selline

sõltuvus kahest muutujast annab h-le laine iseloomu. Näiteks siinuse maksimum, mis on kohal $\kappa x - \omega t = \pi / 2$ liigub siit tuleneva lineaarsõltuvuse $x = (\omega / \kappa) \cdot t + \pi / (2\kappa)$ kohaselt aja kasvades piki x-telge kiirusega $v = \omega / \kappa$, st ka terve sinusoid liigub lainena piki x-telge.



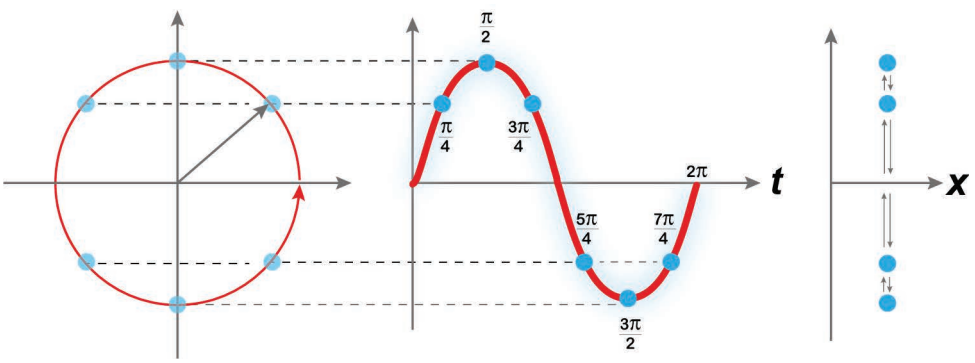
Joonis 2.19. Laine kui ruumiline ja ajaline nähtus. Vaadeldes kindlat ruumipunkti x, näeme selle ajas arenevat võnkumist. Heites kindlal ajahetkel t pilgu üle kogu ruumi, näeme lainetavat pilti.

Nagu rõhutatud, siinusekujulised on lihtsaimad lained, mis tekivad siis, kui massiosakest tagasi tõmbav jõud on võrdeline hälbega (kõrvalekaldega) tasakaalupunktist. Kui võnkumist põhjustav jõud on keerukama iseloomuga, moonutab see laine kuju – näiteks aatomis võnkuvat elektroni vaadeldes tõuseb haripunkt siinusega võrreldes ebaloomulikult teravaks, sest tõmbejõud suureneb tuumale lähenedes (lõik 3.15).

Lainetuse tähtsaimad parameetrid on *lainepikkus* λ ja *periood* τ. Esimene neist iseloomustab järjestikuste samas võnkefaasis (nt maksimumis, miinimumis või tasakaalupunkti läbimas) olevate punktide ruumilist vahemaad *kindlal ajahetkel*, teine nende järgnevuse vaheaega *kindlas ruumipunktis* (joonis 2.19). Rõhutame ka siin veel kord, et mõisted lainepikkus ja sagedus – milles mõtteliseks ühikuks on üks terve laine – ei ühildu siinusfunktsiooniga, milles argumendiks on nurk. Kui nurga ühikuks oleks valitud täisring, nii et $\sin(1/4) = 1$, $\sin(1/2) = 0$, $\sin(3/4) = -1$ ja $\sin(1) = 0$, siis valemis 2.36 κ tähendanuks täislainete tihedust m^{-1} ja ω olnuks sagedus täisperioodi s^{-1}. Et aga nurga ühikuks sai kokku lepitud 2π korda väiksem suurus *radiaan*, on κ ja ω arvväärtused – mis vastavad näiteks sagedusele üks periood sekundis või lainetihedusele 1 laine meetri kohta – 2π korda suuremad.

Sageduse puhul on harjutud selget vahet tegema, kasutades terminit *ringsagedus*, radiaani s^{-1}, ja tähist ω, mis on arvuliselt 2π korda suurem kui sagedus perioodi s^{-1}. Valemi 2.36 kirjeldamisel kasutasime selle asemel eesti keeles tähenduslikult täpsemat terminit *radiaansagedus*, mis sõna-sõnalt tähendab suurust

radiaani sekundis. Lainetiheduse puhul aga ei ole füüsikud järjekindlad olnud. Selle asemel, et kasutada termineid *lainetihedus k*, lainet m^{-1}, ja *lainete radiaantihedus*, κ radiaani m^{-1}, võib mõistet *lainearv* kohata kas täislaine või radiaanlaine *tiheduse* tähenduses. Pangem tähele, et matemaatilises esituses eelistatakse võrdelisi sõltuvusi (korrutisi) pöördvõrdelistele (jagatistele) ning seetõttu kasutatakse valemis 2.36 lainete radiaantihedust, mitte lainepikkust, ja radiaansagedust, mitte perioodi. Võib veel märkida, et kuigi lainearvu (meie terminiga lainetihedust) peaks mõõtma meetri kohta, mõõdavad füüsikud visalt valguslaineid sentimeetri kohta (mis on küll mõistlikult väiksem arv).



Joonis 2.20. Lainetuse täisvõnge ringprotsessina. Joonisel on näidatud siinusfunktsiooni väärtused, kui nurk on jõudnud suuruseni π/4 = 45°, π/2 = 90°, 3π/4 = 135°, 5π/4 = 225° ja 7π/4 = 315°. Täisvõnge tähendab siin protsessi, kus osake eemaldub oma tasakaaluasendist hälbe suurima positiivse väärtuseni, liigub sealt uuesti tasakaaluasendisse, edasi hälbe maksimaalse negatiivse väärtuseni ning sealt lõpuks tagasi tasakaaluasendisse, kus saab alata uus võnketsükkel.

Laine ruumiliselt korduvat mustrit iseloomustav lainepikkus ja ajalist korduvust iseloomustav sagedus ν (nüü) on omavahel seotud laine levimiskiiruse v (ladina v) kaudu:

$$\nu = \frac{v}{\lambda} \qquad (2.37)$$

Laine levimise kiirus on füüsikaliselt väga keeruline mõiste, mille sisuks on liikumise hilinemine – inerts – mitte ainult ajalises, vaid ka ruumilises mõttes. Ülal märkisime, et laine levimise põhjuseks on see, et kohapeal ajas võnkuv osakene „tõmbab kaasa“ oma naabreid. Seda on kergem mõista, kujutledes massiosakesi võnklemas viskoosses keskkonnas, kus osakeste vahel mõjuvad tõmbejõud. Kui mingi osake liigub paigast, lähevad tema ja naabri vahelised jõud tasakaalust välja – seega naabrile hakkab mõjuma jõud. See jõud põhjustab mitte liikumise kiirust, vaid kiirendust, seega – ühe osakese paigast liikumine ei põhjusta

mitte naabri liikumist, vaid põhjustab naabri liikumise alguse. Just nimelt *inerts tingib selle, et laine levib mingi lõpliku kiirusega*. Inertsivabas keskkonnas, niipea kui paigast liigutatakse (häiritakse) üks osake, järgnevad talle otsekohe kõik ülejäänud. Võnguks nagu kogu ruum tervikuna, laine leviku kiirus oleks lõpmatu suur.

2.9. Elektromagnetiline lainetus

Lainetuse üks igapäevaelus tähtsamaid vorme on elektromagnetiline lainetus, mille puhul võnkuvaks substantsiks ei ole keskkonda täitvad osakesed (molekulid) nagu õhus, vees või pillikeeles, vaid ruumis lausa vaakumis olev elektri- ja magnetväli. Ka nende lainete võnkumine kujutab endast elektrivälja ja temaga risti oleva magnetvälja perioodiliselt muutuvat tugevust igas ruumipunktis igal ajahetkel. Kuna ka valgus on üks elektromagnetlainetuse vorme – valgusel on elu ergeetikas aga eriline tähtsus – siis püüame elektromagnetlainete tekkimist mõista veidi detailsemalt.

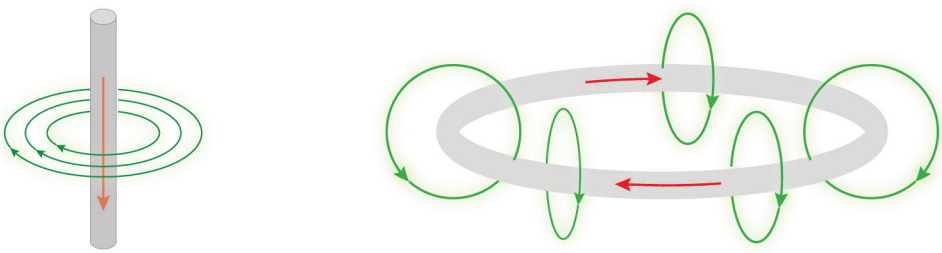
Teame ju kõik, et telepilt tuleb meile koju elektromagnetlainete kantuna. Detaile välja jättes toimub see kahe elektrone käitleva süsteemi, *saateantenni* ja *vastuvõtuantenni* vahendusel. Kumbki antenn kujutab endast kahte Γ-kujulist traati, mis on kõrvuti asetatud nii, et moodustub T-kujuline struktuur, mille tüves on kaks saatejaamas oleva generaatoriga (või vastuvõtjas oleva võimendajaga) ühendatud juhet. Kujutlegem, et mingil ajahetkel surub generaator rohkem elektrone parempoolsesse harusse, nii et selle elektripotentsiaal on negatiivsem kui vasakpoolsel. Antenni ümbritsevas ruumis kujuneb välja elektriväli, mille jõujooned (kujutletavad jooned, mis piltlikult näitavad välja kuju, vaata ka lõik 3.7) lähtuvad ühest ja suubuvad teise harusse, mõned otsesemalt lühemat teed pidi, teised läbi kaugema ruumi. Nüüd kujutleme, et saatejaama generaator vahetab antenni poolused, st tõmbab elektronid parempoolsest harust tagasi ja surub need vasakpoolsesse harusse. Selle tulemusena muudavad oma suuna vastupidiseks kõik elektrivälja jõujooned. Kui pooluste vahetus toimub aeglaselt, siis probleeme ei teki, aga kui see toimub lausa „silmapilkselt", jäävad kaugemat ruumi läbivad jõujooned suuna muutmise keerulise protseduuriga hiljaks. Eriti hull on lugu siis, kui generaator ei vaheta pooluseid üksainus kord, vaid teeb seda korduvalt ja kiiresti – näiteks sada miljonit korda sekundis, nagu see on tüüpiline ultralühilaine raadiosaatjates ja televisioonis. Niisuguse sageduse juures, kui antennis pandi just peale seis + – , on saatjast pooleteise meetri kaugusel veel ikkagi endine – + asend, veel poolteist meetrit edasi on küll õige + – seis, kuid alles see eelmine, millele vastas antenni seis üks sajamiljondik sekundit tagasi. Ja nõnda edasi …

Saateantenniga määratud elektrivälja polaarsus levib ruumis lainetena kiirusega 300 000 km s^{-1}. Kui kusagil selles väljas on meie vastuvõtuantenn, siis selles indutseerivad need välja muutused

elektronide kogunemise eelistatult kord parempoolsesse, siis jälle vasakpoolsesse harusse, mida tuleb televiisoris või raadiovastuvõtjas tugevasti võimendada, et neist pilt või heli kätte saada. Pilt või heli ei teki mitte elektromagnetilise laine lihtsast kinnipüüdmisest, vaid sellest, et saatjas muudetakse lainete amplituudi (tugevust) või veidi ka sagedust vastavalt hääle võngetele ja heledatele ning tumedatele kohtadele meie televiisori ekraanil – nii hääl kui ka pilt kantakse üle elektromagnetilise signaali tugevuse *modulatsiooniga*.

Elektromagnetilise lainetuse mõistmiseks peame kõigepealt vaatama tagasi koolikursusesse, miks need kas sõna – elekter ja magnet – on siin kokku kirjutatud. Nagu mäletame, on juhtmes ühtlaselt voolava elektronide voolu ümber magnetväli. Tolle magnetvälja jõujooned on ringikujuliselt ümber traadi, neil pole algust ega lõppu, nende teele ei ole kirjutatud N- ja S-pooluseid, kuhu nad suubuksid – vastupidiselt elektriväljale, mida oleme harjunud kujutama joonelõikudena + ja – laengute vahel. Ka äsja mainitud juhtmes tõukas just elektriväli elektronid liikuma miinuselektroodilt (katoodilt) plusselektroodi (anoodi) suunas. Tavaliselt aga unustame mõtelda, kuhu need elektronid edasi lähevad, olles saabunud anoodile. Alati läbivad nad mingi keemilise elemendi või elektromagnetilise generaatori, läbi mille nad tõugatakse katoodile tagasi, et sealt alustada oma järgmist ringi läbi *kinnise vooluahela*. Ehk tuleb meelde, et elektrivool voolab *vooluringis*? Nüüd oleme aru saanud, et tavaliselt petab meid seadmete ruumiline paigutus, kus mõned hästi elektrit juhtivad kohad kujutavad endast traate, hästi magnetit juhtivad kohad aga raudsüdamikke. Kui need iseärasused unustada, siis võib ka elektrivälja jõujooni idealiseerida lihtsaks ringjooneks, mille sisemust läbib ketilülina kinnitunud magnetjõujoone ring: nii elektri kui ka magnetväli on sarnased, ilma alguse ja lõputa (joonis 2.21).

Kui mingisugune keemiline vooluallikas tõukab elektrone ühtlasesse pidevasse ringlusse, siis selle vooluringi ümber on ka ühtlane pidev magnetväli.



Joonis 2. 21. Kui elektrivool voolab sirges traadis katoodilt anoodile, siis magnetvälja jõujooned moodustavad traadi ümber ringe. Kui aga vooluallikat kujutleda vooluringi osana, siis moodustavad ka elektrivälja jõujooned kinnise ringi, mille külge on ketilülidena haakunud magnetvälja jõujooned.

Tänapäeva ülijuhtmagnetites annab generaator vaid elektronidele hoo sisse, siis aga jäävad need ühtlaselt ringlema ja magnetväli kestma. See olukord on sarnane mehaaniliste kehade ühtlase sirgjoonelise liikumisega (lõik 3.4).

Asi läheb huvitavaks siis, kui välise mõju tõttu sunnitakse kas elektrivälja (voolu) või magnetvälja muutuma – näiteks nii, et generaator vahetab poolused, nagu see toimub raadiosaatjas. Üheksateistkümnenda sajandi füüsika üks suuremaid saavutusi oligi elektrivälja ja magnetvälja vastastikuse mõju mõistmine – kuidas ühe muutumine kutsub esile teise muutumise. Kui üks väli *hakkab muutuma* – mis piltlikult tähendaks nagu, et hakkame lisama selle jõujooneringi kõrvale veel teist, siis hakkab muutuma ka teine väli, kusjuures tema muutumine on sellesuunaline, et esimesele tagasi mõjudes püüab ta takistada meie ettevõetud muudatust – *magnetväli toimib elektrivälja muutumise suhtes inertsina, samuti elektriväli toimib magnetvälja muutumise suhtes inertsina*.

Olukord on umbes samasugune nagu võnkumiste puhul, kus kõrvalekalde suurenedes tasakaaluasendist suurenes vastu mõjuv jõud, aga siin on seos muutumise kiiruste vahel: *mida suurema kiirendusega muutub üks, seda tugevamalt püüab teine kiirendust vähendada*. On ootuspärane, et niisugune olukord viib võnkumiste võrrandile ja sealt edasi lainevõrrandile 2.34. Aga lainevõrrandit (või võnkumiste võrrandit) analüüsides jõudsime arusaamisele, et võnkumised ja lained saavad tekkida ainult siis, *kui ühe asjaosalise muutumine ei põhjusta teise asjaosalise silmapilkset muutumist, vaid alles loob algpõhjuse (jõu), mis viib teise asjaosalise muutumisele mingi hilinemisega.* See tähendab, et nii nagu massil mehaanikas, peab ka elektrinähtustes *kusagil olema inerts*.

Šotlane James Clerk Maxwell (1831–1879) uuris elektri- ja magnetvälja omavahelist mõju matemaatiliselt, jõudes kokkuvõttes välja lainevõrranditele nii elektrivälja E kui ka magnetvälja B tugevuse jaoks:

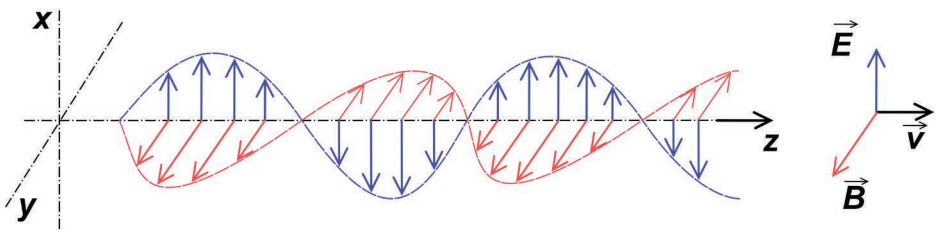
$$\nabla^2 E = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} ; \qquad (2.38)$$

$$\nabla^2 B = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 B}{\partial t^2} , \qquad (2.39)$$

kus ∇^2 on lühend osatuletiste tähistamiseks kolme ruumikoordinaadi järgi, tähendades teist järku osatuletiste summat x-, y- ja z-koordinaadi suhtes; ε_0 ja μ_0 on aga need tähtsad konstandid, mis toovad sisse inertsi: esimene neist on vaakumi *elektriline erimahtuvus*, faradit meetri kohta, $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ F m^{-1} (nimetatakse ka *elektriliseks läbitavuseks*), teine aga vaakumi *eriinduktiivsus*, henrit meetri kohta, $\mu_0 = 1{,}256 \cdot 10^{-6}$ H m^{-1} (nimetatakse ka *magnetiliseks läbitavuseks*). Esimene aeglustab elektrivälja tugevuse kasvu võrreldes sellega, mida magnetvälja *samaaegne muutumine* põhjustaks, teine aeglustab magnetvälja tugevuse kasvu võrreldes sellega, mida elektrivälja samaaegne muutumine põhjustaks. Valguse kui elektromagnetilise lainetuse levimise lõplik kiirus vaakumis $c = 299\,792\,458$ m s^{-1} on *ruumi*

ja aja eriline omadus, mille kohaselt vaakum – mittemiski, täielik tühjus – inertselt aeglustab elektri- ja magnetväljade muutumisi. See, et nendest tulenev valguse levimise kiirus on suurim võimalik kiirus, näitab, et need ei ole mahtuvus ja induktiivsus tavalises mõttes, vaid need on ruumi ja aja põhiomadused.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} = 2{,}998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \qquad (2.40)$$



Joonis 2.22. Elektromagnetilise laine skemaatiline kujutamine mingil ajahetkel ruumis piki *z*-telge. Elektrivälja *E* (sinine) ja magnetvälja *B* (punane) *ringikujuliste jõujoonte (ringid välja joonestamata) keskpunkte* läbivate telg-noolte pikkused on võrdelised välja tugevusega.

Elektromagnetilise lainetuse levimist kujutatakse tavaliselt nii nagu joonisel 2.22 – elektriväli ja magnetväli kasvavad ja kahanevad korraga – võnguvad samas faasis. See oleks nagu vastuolus esialgse arusaamaga, et elektrivälja muutumine, mis on kiireim nulli läbides, põhjustaks suurima magnetvälja, mis oleks selle amplituudväärtus. Oodata oleks, et väljad lainetavad omavahel veerandi perioodi võrra faasis nihutatult – sel ajahetkel, kui üks läbib nulli, peaks teine läbima maksimumi. Vaakumi mahtuvusest ja induktiivsusest põhjustatud inerts aga viib selleni, et elektri- ja magnetväli võnguvad korraga, faasinihet ei ole. Lainete sõlmedes on olemas ruumi punktid, milles teatud ajahetkedel ei ole mitte midagi – ei magnet- ega elektrivälja. Ja siis need mõlemad tekivad seal koos – näiliselt mitte millestki, kuid põhjustatuna sellest, et naaberpunktides on need väljad olemas ja muutuvad kiiresti. Tuletagem veel kord meelde massi võnkumist: läbides nullpunkti ei mõju sellele mingit jõudu, inerts aga ei luba kiirusel ajas muutuda. Ka üheskoos muutuvad elektri-ja magnetväli ei saa äkki peatuda, vaid läbivad nullpunkti „hooga“, mille kandjaks on vaakumi induktiivsus ja elektrimahtuvus.

2.10. Lainete liitumine

2.10.1. Seisulaine

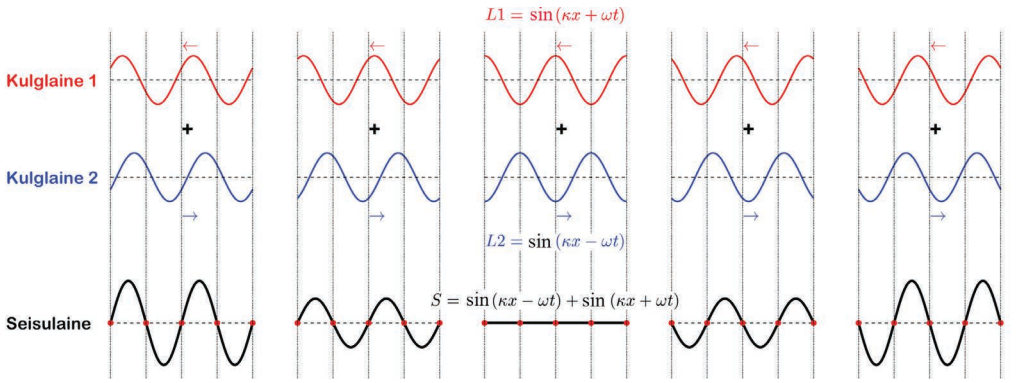
Tutvume siin lainetuse omadustega selleks, et hiljem kergemini mõista mateeria laineomadusi: seda, et kõik elementaarosakesed, millest loodus koosneb – meie seisukohast on tähtsaimad footonid ja elektronid – on oma olemuselt lainetus. Kui nii, siis on ka selge, et mingilgi määral peame tutvuma sellega, kuidas mitu osakest omavahel suhtlevad – kuidas mitu lainet interfereeruvad ehk üksteisest läbi liiguvad. Sel juhul liituvad individuaalsed lained igas keskkonna punktis resultantlaineks ja niisugust lainete omavahelise kombineerumise protsessi nimetatakse *interferentsiks*.

Interferentsil tekkiva resultantlaine kuju sõltub komponentlainete amplituudist, sagedusest ja faasivahest (viimane näitab, milline on vahemaa erinevate individuaalsete lainete harjade vahel igal ajahetkel). Sama lainepikkusega lainete liitumisel kattuvad nullise faasivahe korral kõik punktid täielikult ja interferentsi tulemuseks on sama lainepikkusega, kuid kaks korda suurema amplituudiga resultantlaine. 180-kraadise (ehk π radiaani ehk pool lainepikkust) faasivahe korral seevastu satub ühe laine hari kohakuti teise laine põhjaga ja resultantlaine amplituud on kõigis punktides null ehk lained kustutava teineteist. Vahepealsete faasivahede korral tekib ikkagi sama sagedusega, kuid erineva amplituudiga siinuslaine.

Äsjaöeldu käis samas suunas levivate lainete kohta, kuid mis toimub siis, kui „põrkuvad" kaks ühesugust, kuid vastassuundades levivat lainet? Just niisuguse interferentsiga on seotud elektroni tuuma ümber lainetamise mõistmiseks oluline *seisulaine* nähtus.

Ruumis vabalt levivas laines liiguvad laineharjad ja -põhjad aja jooksul ruumis edasi, mistõttu sellist lainet nimetatakse ka *kulglaineks*. Võimalik on aga vastassuunas levivaid laineid liita nii, et nende ruumilise levimise komponendid kustutavad teineteist, kohapealse võnkumise ajalised komponendid aga liituvad. Tekkivas *seisulaines* harjad ja põhjad edasi ei levi, vaid nagu võnguksid kohapeal. Just nimelt niisugune seisulaine kirjeldab aatomis tuuma ümber klassikalise füüsika kohaselt *tiirlevat*, kvantmehaanika seisukohast aga *lainetavat* elektroni. Seisulaine tekkimise aluseks on interferentsinähtus, kus omavahel kombineeruvad kaks ühesuguse lainepikkuse ja amplituudiga, kuid vastupidistes suundades levivat lainet. Niisugune olukord saab tekkida siis, kui keskkonnas leviv laine *peegeldub* mõnelt takistuselt tagasi ning hakkab endise amplituudi ja sagedusega vastu liikuma talle järele tulevale lainele. Heaks seisulaine näiteks on viiulis otstest kinnitatud keel, millele algse võnkeimpulsi annab seda poognaga puudutav muusik.

Laine peegeldumine on detailides keeruline, kuid tähtsaim on mõista, mis juhtub, kui üks ruumi punkt laine leviku teel on kinnitatud, nii et tema võnkumistes osaleda ei saa. Kuni selle punktini kõik



Joonis 2.23. Seisulaine teke. Punased, paremalt vasemale kulgevad lained on joonestatud viiel ajahetkel, mille jooksul amplituud nihkus umbes poole lainepikkuse võrra. Sinised lained nihkuvad sama aja jooksul umbes sama palju vasemalt paremale. Mustad lained on saadud sinist ja punast igas punktis kokku liites. Pange tähele, et lainehari ja -põhi püsivad nüüd paigal, kuid igal ajahetkel saadakse erinev hälve tasakaalust. Püstjoonte kohal annab liitmine kogu aeg tulemuseks nulli, püstjoonte vahel aga võngub siinus oma suurima positiivse ja negatiivse väärtuse vahel.

ruumielemendid võnguvad üles-alla või edasi-tagasi, nende liikumisel on mingi energia, mis kandub naabrilt naabrile. Kui üks naaberpunkt äkki keeldub seda energiat vastu võtmast, siis jääb vaid kaks võimalust: kas kuidagi kustutada energia soojuseks või kanda see eelnenud naabrile tagasi. Kuna meie vaatleme väljades levivaid laineid, kus potentsiaalne ja kineetiline energia täielikult muunduvad teineteiseks, siis soojuseks kustumine võimalik ei ole. Pigem tuleks kinnitatud sõlmpunkti vaadelda just nimelt *peegeldavana*: kui temale läheneb tõusev laine, siis kinnituspunkti lähedane element, püüdes tõusma hakata, *põrkub kinnituspunktist elastselt tagasi*, hakates tõusu asemel hoopis langema. Põrke elastsus välistab energia dissipeerumise soojuseks, liikumise suund aga pöördub. Iga pöördepunktile läheneva laine tõusev faas põrkub langevaks faasiks ja laine liikumise suund pöördub. Nüüd tarvitseb vaid edasi fantaseerida, et lainetaval piirkonnal on ka teine samasugune äär, kus lained samuti peegelduvad. Tulemuseks oleks vastastikku edasi-tagasi kihutavate lainete tohuvabohu, mille harjad ja nõod vastastikku üksteist kustutavad. Välja arvatud need kindla pikkusega lained, mis täpselt mahuvad piirete vahele niimoodi, et nende sõlmed (nullise amplituudiga punktid) ongi kinnituspunktideks: seega siis mahuks kinnituspunktide vahele pool, üks, poolteist, kaks jne täislainepikkust.

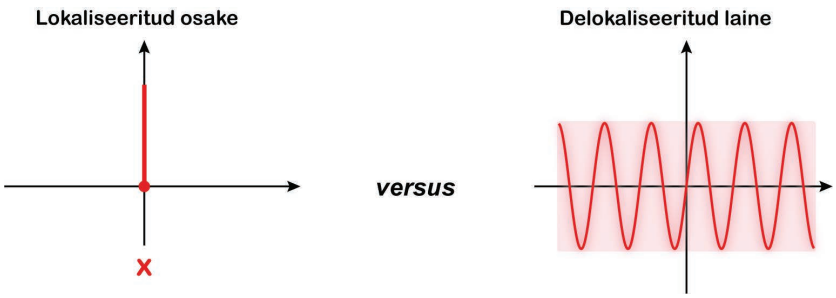
Sel põhimõttel helisevad kõik pillid. Keelpillidel on keeled kinnitatud kahest otsast. Klaveril ja harfil on palju eri pikkusega keeli, mis lainetavad erineva sagedusega. Viiulil ja kitarril on keeli vähem, aga igaühe helisevat pikkust saab muuta, vajutades teda mõnest kohast pillikaelale kinni. Puhkpillides võnguvad helilained õhus toru sees (peegeldudes seejuures ka

toru lahtiselt otsalt või kohast, kus klapp on avatud). Lainete peegeldumise näiteks on ka mere lainetus. Vastu järsult tõusvat kaldakaljut põrgates peegeldub laine vahutades tagasi. Lame liivakallas on aga hoopiski rahulikum pöördepunkt, kus iga laine tõuseb tasapisi kaugemale ja kõrgemale kaldale, siis aga pöördub mere poole tagasi, varsti põrkudes järgmise saabuva lainega. Peegeldumise põhjustab potentsiaalse energia tõus vastu kallast, mis sunnib vett tõusma. Järskude seintega potentsiaaliauk on ka näiteks kaev, millest veepange välja tõstes moodustuvad veepinnale kenad mustrid raketelt peegelduvatest ja pinnal vastastikku liituvatest lainetest.

Elektroni lained aatomis peegelduvad tuuma tõmbejõu toimel kaugusel, kus nende kineetiline energia potentsiaalset enam ei ületa. Mateeria (elektroni) seisvad lained võimaldavad mõista, miks aatomites elektronid saavad omada vaid teatud kindlaid energiaväärtusi – neid, mis täis- või pool-lainetena võnguvad tuuma ümber, peegeldudes tagasi piirilt, kus kineetilist energiat tuumast kaugemale eemaldumiseks ei jätku. Seisulainete matemaatiline kirjeldamine on lihtsam kui kulglainete kirjeldamine, sest ajakoordinaadi võib välja jätta, kui meid ei huvita seisulaine täpne kulg igal ajahetkel, vaid ainult see, kui suur on seisulaine amplituud ja kuskohas see ruumis asub. Me tuleme elektroni seisvate lainete juurde tagasi alajaotuses 3.14.

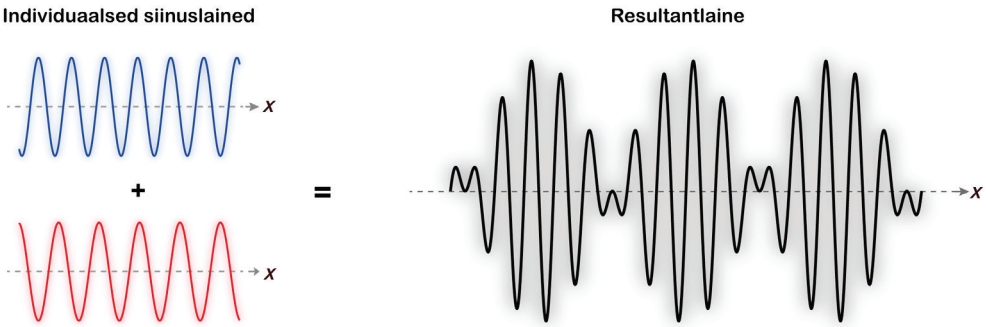
2.10.2. Laine versus osake

Järgmises peatükis kirjeldame aatomi ehitust kõigepealt lihtsa *planetaarse* mudeli abil, milles elektrone kujutletakse tiirlevana ümber aatomituuma sarnaselt planeetide tiirlemisega ümber tähe. Hilisemad katsed on näidanud, et elektronil on laineomadused, nagu näiteks interferents, aga samal ajal ka massiga keha omadused. Tänapäevane arusaam mõtestabki elementaarosakesi lainetuse ja liikuva punktmassi vastuolulise ühtsusena. Vaatleme siin põhimõtteid, kuidas ruumis levivalt lainetuselt, mille asukoht on määramatu, saab üle minna täpsemini määratud asukohaga osakestele (joonis 2.24).



Joonis 2.24. Nii võib kujutleda osakese ja lainetuse vastuolulisust, mille mõlemad poolused kooseksisteerivad meie maailmapildis.

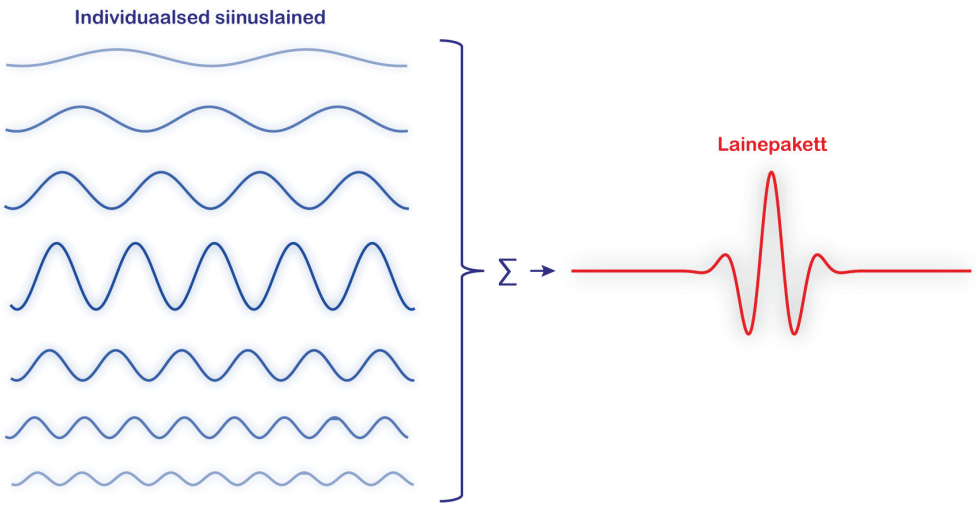
Demonstreerimaks seda üleminekut, konstrueerime siinuslaine ja ruumipunkti lokaliseeritud osakese vahepealse füüsikaline nähtuse, milleks on *lainepakett*. Lainepaketi aluseks on juba käsitletud interferentsinähtus ehk individuaalsete siinuslainete võime omavahel kombineeruda. Joonisel 2.25 on kujutatud kaks teineteisest *pisut erineva* lainepikkusega siinuslainet ja nende kombineerumisel moodustunud resultantlaine.



Joonis 2.25. Siinuslainete interferents. Üksteisest pisut erineva lainepikkusega, kuid ruumis ühtlase amplituudiga siinuslainete liitumisel tekkiva resultantlaine amplituud pole ruumis enam ühtlane, vaid on mõnes ruumiosas suur, teises aga peaaegu olematu. Nii annab interferentsinähtus võimaluse delokaliseeritud siinuslainete järkjärgulise liitmise teel üles ehitada ruumis rohkem lokaliseeritud lainepaketi.

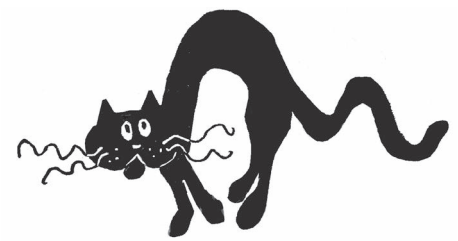
Paneme jooniselt 2.25 tähele järgmist. Kummagi individuaalse siinuslaine amplituud on kõigis ruumipunktides (koordinaadi väärtustel) ühesugune. Seevastu resultantlaine amplituud ruumis enam ühesugune ei ole, vaid teatud ruumiosades on see suur, teistes aga nullilähedane. Siit näeme, et juba kahe ruumis ühtlaselt jaotunud (delokaliseeritud) siinuslaine kombineerumisel tekib ruumis mõningal määral lokaliseeritud lainepakett, mille amplituudi mustrit ruumis rõhutab joonisel 2.25 resultantlaine graafiku peale kantud halli ala välispiir ehk võnkeamplituudi *mähisjoon*. Prantsuse füüsik Louis Victor Pierre Raymond de Broglie (1892–1987) postuleeris, et kui elektroni kirjeldada lainetusena, siis kujutaks see mähisjoon – õigemini mähisjoont kirjeldava funktsiooni ruut, mis alati on positiivne – elektroni leidmise tõenäosuse tihedust ühe või teise ruumipunkti vahetus ümbruses. Jätkates paljude üksteisest ainult pisut erinevate siinuslainete liitmist, saaksime juba üsna piiratud ruumi lokaliseeritud lainepaketi (joonis 2.26).

Seejuures on oluline, et siin pole liidetavate lainete amplituudid ühesugused nagu eelmises kahe laine näites, vaid varieeruvad lainepikkusest sõltuvalt Gaussi kellakujulise jaotuskõvera järgi.



Joonis 2.26. Suure hulga erineva lainepikkusega siinuslainete liitumisel tekkiv üheainsa ruumipunkti ümber lokaliseeritud lainepakett. Pange tähele, et niisuguse lainepaketi tekitamiseks peavad liituvate siinuslainete amplituudid olema erinevad.

Just niisugune liidetavate siinuslainete amplituudide justeerimine vastavalt lainepikkusele tagab, et põhimõtteliselt lõpmatu arvu siinuslainete liitmisel võimenduvad võnkumised üksnes kitsas ruumiosas, mujal aga kustutavad üksteist – nii et tekiks tervikuna üksnes kitsasse ruumipiirkonda lokaliseeritud lainepakett.



Hajusad lained.

Selle arutelu mõte on kokkuvõtvalt, et kuigi individuaalsete siinuslainete tasemel on laine vastandina punktosakesele delokaliseeritud füüsikaline nähtus, võimaldab interferentsil põhinev siinuslainete kombineerimine üles ehitada ruumis juba suuremal või vähemal määral lokaliseeritud lainepaketi, võimaldades elektronil olla üheaegselt nii laine kui ka osake. Teiselt poolt, kuigi lainepakett annab meile matemaatilise võimaluse kirjeldada üleminekut laine ja osakese vahel, ei ole füüsikaliselt veel võimalik mõtestada, kuidas paketti moodustavad levivad lained saaksid tekkida.

2.11. Peatüki kokkuvõte

See peatükk peaks olema aluseks kogu raamatule, selgitades *mõistmise* ehk *arusaamise* olemust. Lugeja peaks nüüd aru saama, kas ta saab sellest raamatust aru või ei saa aru.

Me alustasime teadmise ja mõistmise tähendusest. Sellest et teadmine on informatsioon, faktid, andmed, reeglid, seadused … Mõistmine on mõtlemine, see on välismaailma mudeli konstrueerimine ja tööle panemine oma ajus. Hea autojuht ei ole mitte see, kes osavalt põikab mööda teele sattunud metsloomast või kõrvalteelt ootamatult ilmunud teisest autost, vaid see, kellel seda pole tarvis teha – sest ta on neid võimalusi juba ette näinud, ta on need välja mõtelnud. Arusaaja on see, kes mõtleb ennast asjade sisse, olgu see vesiniku aatom, klorofülli molekul, äädikakärbes, päevalill, Tallinna maantee, „Ukuaru valss" või omaenda abikaasa.

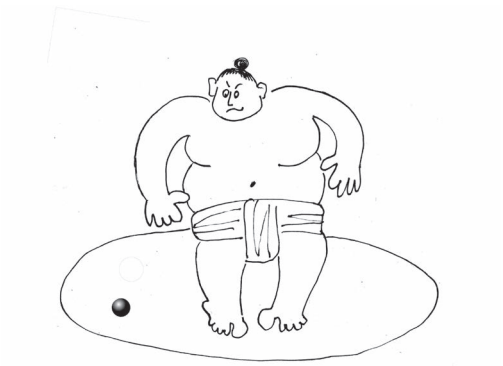
Aru saada on kergem, kui sul on palju teadmisi, sa oled palju lugenud. Siis ei pea enam ise looma teooriat selle kohta, mis edasi võiks toimuda, vaid võid loota, et asjad arenevad sarnaselt juba tuntud stsenaariumiga. Aga ole tähelepanelik – saatan peitub pisiasjades. Ära usu letikaubana kehtivaid lahendusi, vaid mõtle alati kaasa. Ah et sa pole ennast matemaatikas kunagi tugevana tundnud? Siiski, kui kavatsed võtta kiirlaenu, loe enne veelkord läbi eksponentfunktsiooni käsitlev osa. Püüa välja mõtelda, mitmekordse summa sa tagasi pead maksma kuu, aasta või viie aasta pärast! Aga ära heida meelt, kui lausa nulli oled langenud: tuleta meelde, et mida kaugemale alla nulli langed, seda tugevamini tuleb pingutada, et ennast pinnale tagasi võidelda – siin võid iseloomu näidata. Kui juba tagasi üle nulli oled, ära siiski priiska. Tuleta meelde, et niimoodi genereerid võnkumised, mis jõuavad varsti jälle alumisse seisu – ja siis kõik kordub.

Diferentsiaalvõrrandite mõistmine kulub marjaks ära, sest elu on pikk, seda elada saab aga ainult just praegu. Iga päev, iga tund saame me muuta ainult teist või veel kaugemat tuletist: saame *parandada lootusi, et meil ehk hakkaks paremini minema*. Teades aga, et matemaatika lubab võrrandi lahendiks nii eksponentsiaalselt kasvava, sinusoidaalselt võnkuva kui ka eksponentsiaalselt nulli vajuva kõvera, sõltub just sellest, mida teeme just praegu, see, missuguse lahendini me homme jõuame.

3. ELEKTRONI ENERGIA

3.1. Kehad ja jõuväljad

Selle peatüki algus jääb paratamatult üsna abstraktseks, sest füüsikalises mõtlemises on jõutud tunnetuse piirini, millest kaugemale me praegu lihtsalt „ei saa aru". Kuid ärgem ehmugem, sest igapäevases tegelikkuses taandub see abstraktsus üsna tavalisteks asjadeks, mille olemus üldistatakse mõne hästi tuntud sõnana. Näiteks juttu tuleb *kehadest*, ja seda mitte inimlikus, vaid üldises füüsikalises tähenduses.



Jättes esialgu kõrvale mateeria eelmises peatükis vaadeldud laineolemuse, tunneme igapäevaselt keha olemasolu selle järgi, et sageli on see *nähtav*, sest see mõjutab valguskiirte levimist ruumis. Teiseks, keha on *raske*, sest tema ja Maa vahel toimib gravitatsiooniline külgetõmbejõud. Kolmandaks võime kogeda, et kehal on *inerts*, mis tähendab et keha paneb vastu, kui tema liikumist takistada (muuta tema liikumise kiirust). Kui mõju valguse levimisele praegu kõrvale jätta, siis kehade kõige üldisem omadus ongi see, et nad mõjutavad üksteist jõuga. See omadus on kokku võetud tunnusena, et järelikult kehal on *mass*. Massi sügava olemuse mõistmine jääb väljapoole selle raamatu piire, meie piirdume praegu teadmisega, et *mass on miski, mis on kehade kaalu ja inertsi põhjus.*

Ka *jõud* ei ole sisuliselt paremini mõistetav kui mass. Kui kellelgi „on palju jõudu", siis on ta võimeline midagi muutma, teisi kehi liigutama või neid isegi väiksemateks tükkideks lagundama. Eemalt vaadates tundub, et omavahelise jõu avaldamiseks tuleks teist keha lükata või lüüa, igatahes sellega kuidagi kokku puutuda. Naela tuleb sisse lüüa. Autod põrkusid *kokku* ja muundusid vanametalliks. Aga oleme ka kuulnud, et Newtonile kukkus millegipärast õun pähe, sest

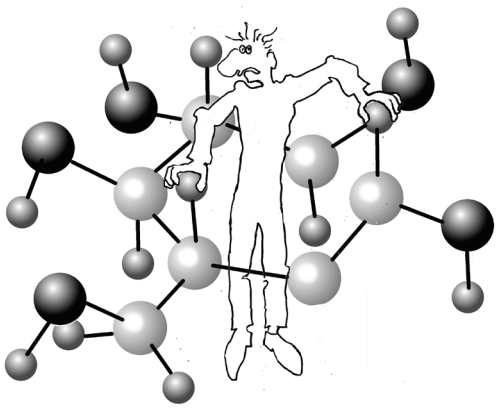
õuna tõmbas kõrgelt puu otsast mingi jõud Maa poole. Tänapäeval me teame, et Maa tiirleb umber Päikese gravitatsioonijõu mõjul – Päikese gravitatsiooni *väli* mõjutab Maad jõuga vägagi kaugelt. Tähed ja galaktikad mõjutavad üksteist gravitatsioonijõuga veel palju kaugemaltki. Nii et gravitatsioonijõud on mingi väli ruumis, mille piires kosmilised kehad mõjutavad üksteist jõuga.

Aga me teame sedagi, et aatomite ehitus on teatud määral sarnane päikesesüsteemi ehitusega, kus Päikese keskset rolli täidab aatomituum ja planeetide rolli selle ümber tiirlevad elektronid. Ka aatomis tõmbab tuum elektrone eemalt läbi tühja ruumi, kuid aatomis mõjuv jõud on hoopis midagi muud kui kosmose mastaabis toimiv gravitatsioonijõud. Aatomis on elektroni ja tuuma masside gravitatsiooniline tõmme kaduvväike võrreldes nende laengute elektrilise tõmbega – positiivse laenguga aatomituum tõmbab enda poole negatiivse laenguga elektrone. Ka laengu olemus on niisama abstraktne nagu massilgi. Kuigi me räägime positiivsetest ja negatiivsetest laengutest, on laengu olemus siiski üksainus – see lihtsalt jaotub erinevate osakeste vahel, kuid nii palju kui kusagil on positiivset, niisama palju on kusagil mujal negatiivset. Laengul on elementaarne ühik, millest väiksemat vabalt ei esine – see on prootoni positiivne või elektroni negatiivne laeng. Kuigi elektrilise tõmbejõu sügavam sisu on erinev gravitatsioonist, on peamine sarnasus nende kahe jõu vahel siiski see, et mõlemad mõjuvad *väljan*a tühjas ruumis – see tähendab, üks keha mõjutab teist eemalt sõna otseses mõttes mitte millegi kaudu. Erinevus on mõju tugevuses ja kauguses, mis aatomi mõõdus on vaid 10^{-10} m, päikesesüsteemis aga umbes 10^{+11} m ja kosmoses veel palju suurem.

Elektri- ja gravitatsioonivälja vahel on veel teinegi erinevus. Gravitatsiooni allikaks on kehade *mass*, millel ei ole polaarsust. Ei ole teada tõukuvaid masse, vaid kõik massid toimivad teisele massile tõmbejõuga. Kuigi antiprootonitest koosneva antiaine kaalu ei ole siiani õnnestunud mõõta, on tema inertne mass siiski seesama mis prootonitel. Elektrivälja allikaks võivad aga olla positiivsed (+) ja negatiivsed (–) laengud. Seejuures erinimelised (+ ja –) mõjutavad teineteist tõmbejõuga, samanimelised (+ ja + või – ja –) aga tõukejõuga. Näiteks positiivne aatomituum tõmbab negatiivsed elektronid enda lähedale, moodustades niimoodi aatomi. Samal ajal iga elektron tõukab oma naabrit endast eemale, nii et paljuelektronilise aatomi stabiilsuse tagamiseks tuleb leida üsna keeruline struktuur – kompromiss tõmbe- ja tõukejõudude vahel.

Elektronid tõukuvad mitte ainult omavahel ühe aatomi sees, vaid ka naaberaatomite elektronid tõukavad üksteist juba eemalt. Nii et kui üksik aatom läheneb teisele, siis hakkavad elektronid omavahel juba eemalt tõukuma ja aatomid ei jõuagi „kokkupuuteni“. Molekulide puhul on üksteisele lähenemine veelgi keerulisem: kuna molekuli positiivse ja negatiivse laengu keskmed ei pruugi kokku langeda, siis võib ühe molekuli negatiivse laengu kese eemalt lähenedes

kõigepealt tõmmata teise molekuli positiivse laengu keset. Edasisel lähenemisel aga tõukuvad juba elektronkatted tervikuna. Pigem niisugust mõistet nagu asjade *kokkupuude ei saagi olemas olla*, sest nii väikeste kehade, nagu seda on elektronid, pinda ei saa üldse määratleda. Kehad võivad küll läheneda omavahel kuni umbes aatomi mõõdu kaugusele, kuid siis tõukuvad ikkagi eemalt, kuigi nendevaheline kaugus on silmale nähtamatult pisike.



Mõtleme ennast aatomite vahele.

Need pildikesed planeedisüsteemist, aatomi ehitusest ja aatomitest koosnevate kehade tõukumisest olid mõeldud selleks, et julgustada lugejat „mõtlema ennast aatomite vahele". Bioloogilisi nähtuseid põhjustavad lõpuks ikkagi aatomitevahelised jõud ning nende mõistmiseks tuleb mõista elektrivälja jõudusid – kui veel mitte nende olemust, siis vähemalt nende mõju suunda ja suurust määravaid reegleid. Oluline lihtsustav tegur on siiski see, et muid jõudusid peale gravitatsiooni ja elektrivälja bioloogilistes nähtustes ei osale. Aatomituumade sees toimivad *tugeva* ja *nõrga vastastikmõju* väljad bioloogilistes protsessides nähtavale ei tule. Seega ükskõik missuguseid erinevaid nimetusi meie ümber toimivatele jõududele ka antud ei ole – näiteks hõõrde-, elastsus-, kesktõmbe- jne jõud – on nende olemus ikkagi ainult kas gravitatsiooniline või elektriline. Need on ainsad jõuväljad, mis mõjuvad ruumis paiknevate kehade vahel, ja selle raamatu üks eesmärke ongi õpetada loogikat, mille alusel keerukama sisuga mõisted ja terminid lagunevad lõpuks lihtsateks algteguriteks.

Selgitust vajab kohe ka näiline vastuolu eelmises peatükis kirjeldatud elektromagnetvälja ringikujuliste kinniste jõujoonte ja siin kirjeldatud + ja – laengute vahelise elektrivälja vahel, mille jõujooned algavad ühest laengust ja suubuvad teise. Pangem tähele, et siinkohal oli jutt ainult elektriväljast ja sõna *magnet* puudus. Siin puudutasime püsivat, *staatilist* olukorda, näiteks elektroni ja prootoni vahelist välja aatomis. Paljudes tahketes ainetes, eriti metallides, irduvad elektronid aatomitest, moodustades aatomite vahel midagi gaasisarnast. Kui sellele metallitükile – ehk traadile – rakendada välist elektrivälja, hakkavad elektronid selle mõjul liikuma – voolama. Rõhutasime, et just aatomitest irdunud voolavate elektronide ümber tekib magnetväli. Ja kui siis seda välist elektrivälja kiiresti edasi-tagasi muudetakse, muutub ka magnetväli, mis omakorda põhjustab elektrivälja muutuse. Elektronide vooluring eksisteerib ainult lainetuse alguses

mingis antenni-generaatori ühises struktuuris, elektri- ja magnetväli aga läbivad kaugemat ruumi, kus elektrone enam olla ei saa. Elektri- ja magnetvälja omavahel käevangu seotud ringikujulised jõujooned tekivad just nimelt laengutest kaugel eemal *väljade* – mitte laengute – omavahelise kiire vaheldumise tulemusena. Energia algallikaks on küll elektronide võnkuv vooluring, aga vooluringist eemal tühjas ruumis jätkab nende kahe välja omavaheline võnklemine iseseisvat elu. Niisugune elektromagnetiline lainetus on universumis tähtedelt ruumi kiirguva energia peamine kandja – meie raamatus elu energia algallikas valgus.

Mõteldes aga Päikeselt Maale levivast valgusest, mingit metalltraadist „saateantenni" Päikesel ju ei ole. On prootonid ja nende vahel plasmana hõljuvad elektronid. Edaspidi saame teada, et vesiniku aatomis lainetab elektron ümber prootoni mitmesugusel kaugusel – seda kaugemal, mida kõrgem on süsteemi energiatase. Niisuguse elektroni-prootoni-süsteemi ümber on samuti mingi elektri- ja magnetväli. Kui sellest süsteemist kiirgub osa energiat välja, siis *tõmbub elektroni lainetus ruumis kokku*, tekitades ümbritsevas väljas ühekordse momentse muutuse. Lainematemaatiliselt on see samaväärne sellega, nagu oleks kiiratud eelmise peatüki lõpus kirjeldatud lainepakett – footon. Elektromagnetvälja *väga kiire ühekordne vapustus kiirgub footonina*, millel on nii laine kui ka osakese omadused.

3.2. Inertsijõud

Eelmises lõigus kasutasime sõna *paiknema*, rõhutades neid ümbritsevate jõuväljade kaudu seotud kehade erinevat asukohta ruumis. Aga paigalseis on harvaesinev erijuht, kehad ju kogu aeg liiguvad, omavahel kord lähenedes, kord kaugenedes. Lähenevat tennise- või võrkpalli on suhteliselt kerge tagasi pöörata, põrgatades teda vastu reketit või sõrmi. Korvpalliga niisugust mängu juba ei mängi, sest see pall on liiga „raske". Lähenevat autot oma kehaga ei peata, see lihtsalt sõidab sinust üle. Nendes näidetes toimiv *inertsijõud* on seotud liikuva massiga.

Nagu öeldud, seda, mis on mass, me veel ei mõista, teame aga, et massiga on seotud kaks jõudu – gravitatsioonijõud ja inertsijõud. Toodud näites oli öeldud, et korvpall on liiga „raske" võrkpalli moodi mängimiseks, kuigi „raskuse" all mõeldi tegelikult „inertsust". Need kaks jõudu – gravitatsiooni- ja inertsijõud – on mõlemad täpselt võrdelised keha massiga. Õigem oleks küll alustada vastupidise väitega – kuna massi olemus ei ole teistviisi nähtav, siis keha massi iseloomustataksegi just nende kergesti mõõdetavate jõudude kaudu: tuleks öelda, et keha mass on võrdeline keha kaalu ja inertsusega.

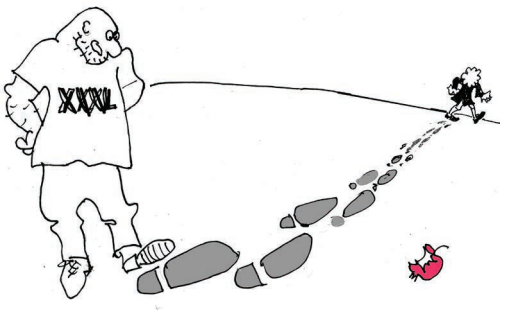
Gravitatsioonijõud on staatiline, ta toimib väljana masside vahel sõltumata nende liikumisest. Gravitatsioonijõu igapäevane väljendus on keha kaal, mis ongi keha ja Maa vaheline külgetõmbejõud. Inertsijõud aga avaldub vastupaneva jõuna siis, kui mingi väline tegur püüab massi liikumist mõjutada, näiteks

seda peatada. Mida suurem on inertsijõud, seda suurem on liikuva keha mass. Rammumehed võistlevad massiivsete vagunite ja veoautode liigutamises. Kui võistlus toimuks ideaalselt horisontaalsel hõõrdevabal pinnal, siis jõuaks iga mees igasuguse koorma liikuma tõmmata, kuigi seda aeglasemalt, mida massiivsem on koorem. Kas inimjõud suudab paigalseisust nihutada autot või lennukit, sõltub hoopiski veeremi kvaliteedist, seega hõõrdejõu tugevusest.

Sellega oleme jõudnud arusaamisele, et meile kättesaadavas maailmas (jättes aatomituumad välja) on tegu ainult kahe staatilise välja jõududega – need on gravitatsiooniväli ja elektriväli. Kolmandana tuleb mängu massi liikumise muutumisel tekkiv jõud – inertsijõud. Kas ka elektrilaengute liikumisel tekib mingit inertsijõuga analoogne jõud? Tõepoolest tekib – ja selle jõu nimi ongi magnetjõud. Erinevus on aga selles, et ka magnetjõud võib olla staatiline, kuna magnetväli on olemas ka ühtlaselt liikuva laengu ümber. Magnetväli toimib elektrimootorites, aga elusrakkudes on laengud väikesed ja liikumine nii aeglane, et magnetjõud seal peaaegu ei avaldu. Küll aga ei saa magnetväljast mööda minna valgusenergia olemuse mõistmisel, mille kohta me juba ütlesime, et see on elu energia alus.

3.3. Liikumine, kiirus, kiirendus

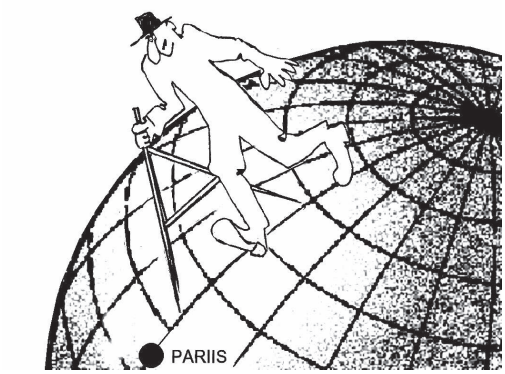
Sõna „energia“ kõlab väga sageli, aga selle sisuline tähendus on tegelikult keeruline. Kuna energia on seotud liikumisega, siis ettevalmistuseks peame tutvuma kehade liikumist kirjeldavate füüsika põhiseadustega. Füüsikateaduses määratletakse kehade niisugused omadused, mida saab *mõõta*. Neid nimetatakse *füüsikalisteks suurusteks*.



Teie suurus.

Mõõtmine tähendab võrdlemist suuruse mingi kindla väärtusega, mis on võetud ühikuks. *Põhisuurusi* ja neile vastavaid *põhiühikuid* on tegelikult üsna vähe. Kõige tähtsamaid on ainult kolm – need on *pikkuse* ehk ruumilise kauguse ühik, *aja* ühik ja *massi* ühik (kes tunnevad huvi ruumi ja aja filosoofia vastu, nende jaoks ei ole need kolm põhisuurust sugugi sõltumatult iseseisvad, meie käsitluse piires me aga neid äärmusi ei arvesta). Mõõtühikud moodustavad *mõõtühikute süsteemi*, milles keerukamate suuruste ühikuid saab tuletada lihtsamate kombinatsioonina, andes neile väärtuse 1 (ühik). Selge on, et põhiühikute suurusest sõltub kõigi nendest tuletatud ühikute suurus. Ajalooliselt on kasutatud paljusid põhiühikuid, millest on moodustatud erinevaid mõõtühikute süsteeme. Euroopas on kokkuleppeliselt aluseks võetud

SI (*Standard International*) ehk MKS (meeter-kilogramm-sekund) süsteem, mida praegusel ajal loetakse üldkehtivaks. Vaatamata sellele on praktikasse juurdunud hulk süsteemiväliseid ühikuid, millest ei ole loobutud tänapäevani – näiteks pikkuseühikud toll ja miil anglosaksi maade praktikas (aga mitte teaduslikus kirjanduses) ning sentimeeter (cm) ja gramm (g) teoreetilises füüsikas.



Mõõtmine on võrdlemine ühikuga.

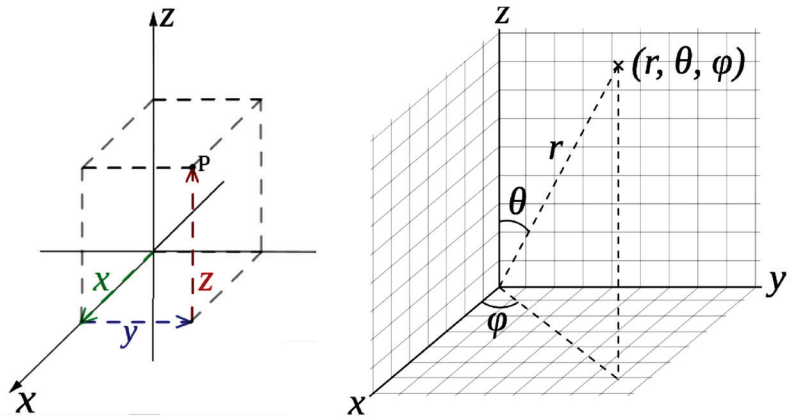
Niisiis on igas süsteemis kolm (kui elektrilised suurused kaasa arvata, siis neli – selle juurde tuleme hiljem) põhiühikut, mille suuruses on kokku lepitud ja mida ei saa teiste ühikute kaudu tuletada – need on teepikkus (ruumiline kaugus), mass ja aeg.

Teepikkuse (kauguse) ühikuks on meeter, m. Alguses defineeriti meeter kui üks kümnemiljondik Maa Pariisi läbiva meridiaanikaare pikkusest poolusest kuni ekvaatorini. Mõõt fikseeriti kahe peene kriipsu vahena plaatina ja iriidiumi sulamist siinil, mida hoitakse Pariisi lähedal Rahvusvahelises Kaalude ja Mõõtude Büroos (BIPM, *Bureau Internationale des Poids et Mesures*). Praegu aga on meeter seotud hoopiski ajaühikuga valguse levimise kiiruse kaudu: meeter on pikkus, mille valgus läbib vaakumis ajavahemiku 1 / 299 792 458 sekundi jooksul. See definitsioon määrab tegelikuks standardiks valguse kiiruse 299 792 458 m s^{-1}, mis seob omavahel pikkuse ja aja põhiühikud.

Aja ühikuks on sekund, s. Sekund defineeriti esialgu kui 1 / 86 400 keskmise ööpäeva pikkusest, aga peagi ilmnes Maa pöörlemise ebaregulaarsus. 1967. aastal seoti ajaühik tseesiumi aatomist kiirguva elektromagnetilise lainetuse võnkesagedusega: sekund on tseesiumi (massiga 133) aatomi põhiseisundi spektraalse peenstruktuuri ülemineku kiirguse 9 192 631 770 perioodi summaarne aeg.

Massi ühik on kilogramm, kg. Üks kilogramm on ligilähedaselt ühe dm^3 puhta vee mass, kuid täpsem massi etalon on metallkeha, mis on hoiul Rahvusvahelises Kaalude ja Mõõtude Büroos alates 1889. aastast. Aastal 2019 seoti massi ühik looduse universaalkonstantidega, milleks on valguse kiirus, tseesiumi peenstruktuurne võnkesagedus, Plancki konstant ja elektroni elementaarlaeng.

Meeter, sekund ja kilogramm on kolm põhiühikut, mille suurus on kokkuleppeline ja mida ei saa tuletada teiste ühikute kaudu. Füüsikalisi suurusi mõõtes ja omavahel võrreldes tekivad arvulised suhted – mõõtmistulemuste vahelised seosed – mida saab kirjeldada matemaatiliste valemitega. Sellepärast kasutataksegi füüsikas sageli valemeid, mis aitavad väljendada füüsikaliste suuruste vahelisi



Joonis 3.1. Koordinaatide süsteemid. Keha asukoha kirjeldamiseks meie kolmemõõtmelises ruumis fikseeritakse suvaliselt üks punkt (koht) koordinaatide alguseks (nullpunkt). Cartesiuse ehk ristkoordinaadistiku (vasakul) moodustavad sellest punktist lähtuvad kolm omavahel risti olevat sirget, mida nimetatakse *x*-, *y*- ja *z*-telgedeks. Keha asukoha koordinaadid on need kolm liikumist (nihet), mida tuleb teha *x*-, *y*- ja *z*-telje sihis (teljega paralleelselt), et jõuda nullpunktist keha asukohta. Polaarkoordinaadistikus (paremal) määravad keha asukoha tema kaugus nullpunktist, *raadius r*, ning raadiuse nurk vertikaali suhtes (*tõusunurk*) θ ja vabalt valitud *x*-telje suhtes (*asimuut*) ϕ. Kolmemõõtmelises ruumis on keha asukoht määratav kolme parameetri abil. Kahemõõtmelisel paberil saame kasutada ainult *abstsissi* (*x*-koordinaat) ja *ordinaati* (*y*-koordinaat).

seoseid (vaata peatükk 2). Rõhutame aga veel kord, et füüsika ei ole „valemite teadus". Valemid on vaid kokkuleppeline matemaatiline kirjaviis füüsikaliste suuruste vaheliste arvuliste seoste väljendamiseks. Füüsika sisuks on põhimõtted, arusaamad, *miks* on üks suurus teisega seotud just niimoodi ja ainult niimoodi. Arusaamu saab ja peabki väljendama sõnades. Valem on see kvintessents või keel, milles sõnalise seletuse saab kokku võtta ühel kirjareal. Valemit on hea *teada*, aga valemi sisu peab *mõistma*. Mõistes seoste sisu, ei ole raske vastav valem ka endal tuletada, isegi kui see kohe meeles ei juhtu olema.

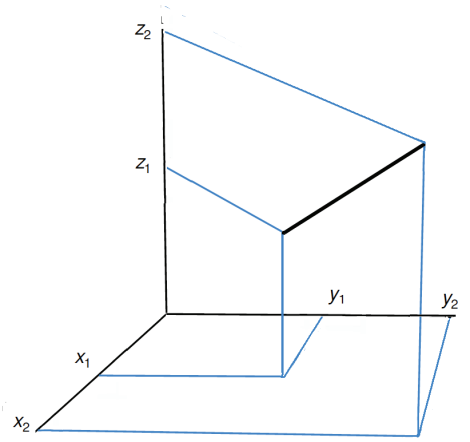
Tulles nüüd liikumise juurde, tuleb selle kirjeldamiseks määratleda mõõdetavad füüsikalised põhisuurused, mis antud juhul on keha *asukoht ja aeg.* Asukohta tuleb mõõta meetrites (m), aega aga sekundites (s). Keha *asukoha* määratlemiseks kolmemõõtmelises ruumis ehitatakse mõtteliselt koordinaatide süsteem, kus suvaline punkt võetakse alguseks, millest lähtuvad kolm üksteisega risti olevat telge – *x*-, *y*- ja *z*-telg (joonis 3.1). Meie kolmemõõtmelises ruumis on iga ruumipunkti (või selles asetseva keha) asukoht määratud kolme arvuga, *x*, *y* ja *z*, mille sisuks on distants, kui kaugele tuleb iga telje sihis nullpunktist eemalduda, et sealt oleks võimalik *ristisuunas* kõnealusesse

punkti minna. Koordinaattelgi hakkas keha asukoha määramiseks kasutama prantsuse filosoof René Descartes (1596–1650), kelle nime ladinakeelsest kirjaviisist Cartesius said *ristkoordinaadid* oma nime. Sfäärilise sümmeetriaga probleemides – näiteks elektroni võnkumine aatomis – on mugavam kasutada *sfäärilisi ehk polaarkoordinaate*, milles punkti kauguse tsentrist määrab pikkuse dimensiooniga raadius, *r*, ülejäänud kaks koordinaati antakse aga nurkadena: *polaarnurk* θ vertikaaltelje suhtes ja *asimuut* ϕ horisontaalse x telje suhtes.

Loogilistes aruteludes, milles osalevad rohkem kui kolm omavahel sõltumatut parameetrit, kasutatakse mõnikord paljumõõtmelise ruumi abstraktsiooni. Rohkem kui kolme omavahel risti olevat telge ei saa kolmemõõtmelises ruumis piltlikult ette kujutada, kuid mõtteliselt niisuguseid konstruktsioone ehitatakse. Seejuures on tähtis, et igal teljel kujutletaks omaette arvulist suurust, mis on sõltumatu teistel telgedel olevatest suurustest (nendega *ortogonaalne* ehk risti) – *see suurus võib muutuda, ilma et koos temaga peaksid muutuma ka teistel telgedel olevad suurused*. Neljamõõtmelise mõtestamise näiteks on *aegruum*, kus aja koordinaat esineb sõltumatuna kolmest ruumilisest koordinaadist.

Kaugus. Keha liikudes tema asukoht ruumis muutub. Kui alguses, ajahetkel t_1 on tema koordinaadid x_1, y_1 ja z_1, siis hiljem, ajahetkel t_2 on need juba x_2, y_2 ja z_2. Geomeetriast on teada, et keha poolt läbitud *teepikkus* (kaugus) *s* kahe ruumipunkti vahel avaldub kolmemõõtmelisel juhul Pythagorase keerulise valemiga:

$$s = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}. \quad (3.1)$$



Joonis 3.2. Kolmemõõtmeline kaugus.

Siin kohtumegi otsekohe looduse mõistmisel alati esineva probleemiga: toimuvate protsesside kirjeldamine on seda keerukam, mida rohkem detaile me arvestame, mida sügavamalt me loodust tunnetame. Valem 3.1 on keerukas juba ruumi kolme mõõtme tõttu, aga me ei ole veel juttugi teinud ruumi ja aja deformatsiooni põhjustavatest relativistlikest efektidest suurtel kiirustel ja suurte masside läheduses ega asukoha kvantmehaanilisest määramatusest väga väikeste kehade puhul. Looduse olemus on sedavõrd mitmekesine ja keerukas, et kõike, mida me loodusest mõistame, ei ole võimalik ühes valemis ega isegi ühes raamatus arusaadavalt esitada.

Nii nagu elusloodus evolutsioon on arenenud lihtsamalt keerukamale, nii

on ka inimese poolt looduse keerukuste mõistmine arenenud järk-järgult lihtsamast keerukama suunas. Paratamatult tuleb ligikaudu seesama rada lihtsamast keerukamani, mille läbis inimmõte teaduse arengu käigus, uuesti läbi käia igal õpilasel. Selles võib näha teatud analoogiat Karl Ernst von Baeri (1792–1876) teoreemiga „ontogenees kordab fülogeneesi" – indiviidi areng kordab liigi arengut. Meie juhul siis – *õpingud kordavad mõistmise üldist arengut*. Selles raamatus püüame lahti seletada looduse mõistmist alates kõige lihtsamast, eesmärgiga vältida kooli praktikas sageli esinevat olukorda, kus kõrgemaid arusaamu ehitatakse murenevale või üldse puuduvale põhimõistete vundamendile usus, et „nad peaksid seda ju teadma". Et see aga reaalselt võimalik oleks, kasutame mõtlemises tüüpilist võtet – uuritava süsteemi lihtsustamist viisil, mis jätab kõrvale keerukad detailid, kuid säilitab põhilised mõisted ja seosed.

Tulles tagasi valemi 3.1 juurde mõistame, et liikumise põhiolemus jääb samaks ka siis, kui see erandlikult toimub täpselt ühe koordinaadi x suunas, nii et y ja z muutus on null. Tegelikult võime me oma koordinaadistiku ehitada just nimelt nii, et x-telg on suunatud uuritava keha liikumise suunas. Niisuguse lihtsustusega me väldime ruumi kolmemõõtmelisusest tulenevaid matemaatilisi (geomeetrilisi) keerukusi, kuid ei kaota midagi liikumise olemusest, kui me ei vaatle just liikumise kõverjoonelisusega seotud nähtusi. Sel juhul võime keha asukoha joonel tähistada kaugusega x_1 mingist kokkulepitud nullpunktist. Kui keha liigub, siis mingi aja pärast asub ta kaugusel x_2. Asukoha muutust iseloomustab *nihe* ehk *teepikkus s*,

$$s = x_2 - x_1, \tag{3.2}$$

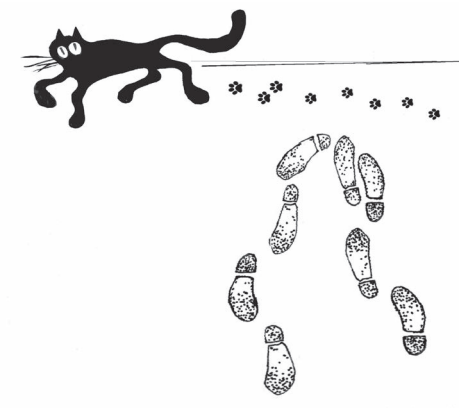
kus x_1 on asukoht enne ja x_2 on asukoht pärast vaadeldavat liikumist.

Veelgi lihtsustades võime paigutada koordinaatide alguse liikumise alguspunkti, nii et $x_1 = 0$. Kuna nüüd on kauguse muutus seesama mis x-koordinaadi muutus, võime allpool loobuda ka tähisest s ja väljendada keha asukohta lihtsalt koordinaadi x väärtuse kaudu, $s = x$. Nii palju võib lihtsustada aga ainult juhul, kui liikumine on sirgjooneline. Varsti näeme, et juba tiirlemine ümber massikeskme tasapinnalisel orbiidil ei luba teist ruumikoordinaati unustada. Lihtsustuse piiri valik põhineb kirjutaja ja lugeja vahelisel usaldusel – lootusel, et lugejal on fantaasiat käia oma mõtetes ikkagi läbi needsamad loogika vaheastmed ja protsessi erijuhud, mis tekstis välja ütlemata jäävad.

Kõik muutumised toimuvad mitte momentselt, vaid teatud aja jooksul. Aeg on raskesti mõistetav füüsikaline suurus, see on miski, mille voolu sees nagu toimuksid kõik muutumised, liikumised. Ülal juba märkisime, et siinses mõttekäigus unustame relatiivsusteooriaga määratud aja ja kiiruse omavahelise seose ega püüagi seletada aja pöördumatut ühesuunalisust. Kui miski liigub või muutub, siis paralleelselt liigub edasi ka aeg ja teda tegelikkuses tagasi pöörata ei saa – kuigi ajas tagasi võib asjade liikumisi ju kujutleda. Nii et kui

liikuv keha asus kaugusel x_1 ajahetkel t_1, siis asukohas x_2 oli ta juba ajahetkel t_2. Asukoha muutumise ehk liikumise *kiirus (v) on tuletatud füüsikaline suurus, mida väljendab ajaühikus läbitud teepikkus*. Matemaatiliselt

$$v = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}\,. \tag{3.3}$$



Silmanähtav põhjus liikumise muutumiseks.

Valem 3.3 arvutab kiiruse mõõdetud teepikkuse ja möödunud aja kaudu, aga tema puudus on see, et esindatud on vaid keha asukoht liikumise alguses x_1 ajahetkel t_1 ja lõpus x_2 ajahetkel t_2. Missugust rada mööda ja kui suure kiirusega toimus liikumine vahepeal, jääb saladuseks. Valemist 3.3 saab arvutada vaid keha *keskmise kiiruse* lõigul $x_2 - x_1$ ajavahemiku $t_2 - t_1$ jooksul.

Kui keha liiguks konstantse kiirusega kindlas suunas, siis see oleks ühtlane liikumine. Niisuguse liikumise jaoks annab valem 3.3 täpse väärtuse. Peatükis 2 toodud tänava ületamise näites eeldas jalakäija intuitiivselt, et auto liigub edasi samamoodi, nagu ta tegi seda varemgi, nii et loomulik ongi eeldada ühtlast liikumist, kui silmanähtavaid põhjusi liikumise muutumiseks ei ole. Aga igal juhul jääb see eelduseks või usuks, et kahe mõõtmise vahepeal liikumises muutusi ei olnud. Kui aga kiirus või liikumise suund ajavahemiku $t_2 - t_1$ jooksul ikkagi muutub, siis on tegemist *ebaühtlase liikumisega*. Ebaühtlase liikumise nüansid jäävad valemis 3.3 varjatuks. Soovides ebaühtlast liikumist täpsemalt iseloomustada, tuleb teepikkuse $x_2 - x_1$ jooksul teha palju mõõtmisi, mida tihedamalt, seda parem. See ülesanne muutub aga tehniliselt järjest raskemaks, sest tihedam mõõtmine tähendab väga väikeste muutuste mõõtmist, mida tuleb teha väga täpselt, et mõõdetud vahe ikka täpselt teada oleks. Matemaatilises kirjaviisis lihtsustatakse niisuguse tiheda mõõtmise esitus kujule

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}, \tag{3.4}$$

näidates vaid korduva mõõtelõigu pikkuse Δx ja vastava ajavahemiku Δt, mitte enam üksikmõõtmiste tegelikke algus- ja lõpp-punkte.

Kui detailseks aga niimoodi minna saab? Mõõtmine muutub tehniliselt väga keerukaks ja lõpuks tuleb vastu teoreetiline piir – kvantmehaaniliselt osutub mõttetuks küsida absoluutse täpsusega, missugusel x väärtusel asub kiirusega v liikuv osakene ajahetkel t, sest osakese enese suurus on määratud vaid tema lainefunktsiooni kujuga. Vaatamata sellele võib mõttes ometi edasi minna, kujutledes ikka väiksemaid mõõtelõike,

kuni ideaalis jõuame lõpmata lühikeste lõikudeni, mis kirjeldavad ebaühtlast liikumist *pidevalt muutuva kiirusega*:

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt}. \qquad (3.5)$$

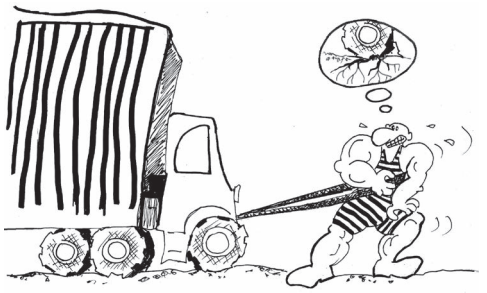
Matemaatiliselt on valemiga 3.5 öeldud, et muutuv kiirus $v(t)$ on ajast sõltuva *pideva* funktsiooni $x(t)$ tuletis aja järgi. Seega, *kiirus on füüsikaline suurus, mida arvutatakse teepikkuse tuletisena aja järgi*. SI-süsteemis on kiiruse ühikuks m s^{-1} (meetrit sekundis).

Heietasime nii pikalt kiiruse mõõtmise ümber, et saada selgeks tuletise mõistet. Kui kahe parameetri omavahelise sõltuvuse leidmiseks tehakse kaks mõõtmist, siis alati jääb teadmata, mis juhtus vahepeal. Sagedased mõõtmised vähendavad võimalust, et vahepeal üldse midagi juhtuda sai, nii et keskmine muutumine kahe mõõtmise vahel lõpuks lähenebki tegelikule. Mõtteliselt aga saab ette kujutada, et viisime mõõtmised lausa lõpmatu tihedaks, seega ebaühtluse võimalus muutub lõpmata väikeseks. *Kahe suuruse, y ja x lõpmata väikesteks viidud muutumiste suhet nimetatakse matemaatiliselt tuletiseks dy/dx*. Kui aga juhtub, et teada on just nimelt tuletis (nt kiirus), siis suuremaid muutumisi (läbitud teed) saab arvutada tuletist *integreerides* (lõik 2.6).

Kiirust arvutades kohtume esimest korda *mõiste* ja *mõistmisega* üldiselt, sest kiirus on niisugune suurus, mis omaette ei eksisteeri, vaid on tuletatav teepikkuse ja aja suuruste kaudu. Tänapäeval me ju teame, et liikumise kvantmehaanika ja liikumise relatiivsusteooria on väga keerulised. Relatiivsusteooria eriteadlane loob oma mõttes mudeli, mis kirjeldab liikumist niimoodi, et ruumi koordinaadid ja aja edasiliikumise kiirus sõltuvad keha liikumise kiirusest, tema jaoks on kiirus omaette suurus. Kvantmehaaniku jaoks aga ei ole asukoht enam kindlalt määratud mõiste ja see viib ka kiiruse mõiste hägustumiseni, säilitades vaid energia.

Millegi „mõistmine“ tähendab oma peas – mõtteis – tegelikkusele vastava struktuuri kujundamist, mille funktsioneerimist mõtteis uurides ja kirjeldades oleme vastavat protsessi „mõistnud“ (vt alajaotus 2.1). Mudel kujundatakse mõtteis vastavalt teada olevatele *faktidele*, võttes neist arvesse *olulised*. Mida rohkem fakte on teada, seda tegelikkusele lähedasema struktuuriga mudeli saab koostada. Relatiivsusteoreetikule on oluline liikuva keha suur mass ja suur kiirus, kvantmehaanikule elementaarosakese tüüp ja energia. On lootusetu, et kellegi aju komponeeriks mudeli, mis kirjeldab loodusliikku protsessi kõigis selle detailides. Meie siin aga ei pea arvestama ega teadmagi detaile, kas aeg ja keha asukoht ruumis tõesti muutuvad pidevalt või toimub see kvanthüpetena, kas aja edasiliikumise kiirus ja ruumi suurus ehk sõltuvad keha kiirusest. Meie kujutleme – ehk modelleerime – oma mõttes keha liikumist pideva katkematu protsessina ühtlaselt edasivoolavas ajas ja muutumatus ruumis.

Massi omavad kehad on *inertsed*, seetõttu nende liikumise kiirus ei saagi muutuda hetkeliselt väga lühikese mõõte-



Jõumees.

vahemiku jooksul, vaid see saab toimuda vaid pidevalt mingi aja jooksul. Kiiruse muutumise protsessi iseloomustab mõiste kiirendus. *Ebaühtlase liikumise kiirendus (a) on füüsikaline suurus, mida arvutatakse kiiruse muutusena ajaühikus.* Sirgjoonelise liikumise kiirendus on *kiiruse muutumise kiirus*, seega tuletis aja järgi teepikkuse tuletisest aja järgi – ehk teine tuletis teepikkuse muutumisest ajas:

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{dx}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2}. \qquad (3.6)$$

Kiirenduse ühikuks on *meetrit sekundis sekundis*, lühemalt (m s^{-1}) s^{-1} ehk m s^{-2}. Tavaliselt öeldakse kiirenduse ühik olevat „meeter-sekund-ruudus", aga see sõnaühend tuleks tingimata enda jaoks lahti mõtestada kui kiiruse muutumise kiirus *meetrit sekundis sekundi jooksul*. Kiirusega ja kiirendusega sarnast pidevalt muutuva suuruse idealiseeritud mõistet kasutatakse kvantitatiivses mõtlemises laialt. Edaspidi vaatame näiteks gaasi rõhu ja ruumala vahelist seost, mida samuti modelleeritakse pideva funktsioonina, kuigi gaas koosneb üksikutest molekulidest.

Niisuguste arvutuste tulemusena tekivad arvulised seosed suuruste vahel, näiteks kui üks suurus on v = 3 m s^{-1} ja teine suurus t = 5 s, siis nendest arvutatud suurus $s = v \cdot t = 3 \cdot 5$ (m s^{-1} · s) = 15 m. Näiteks tõime läbitud teepikkuse arvutamise liikumise kiiruse ja aja kaudu. Sellega sarnaseid ülesandeid lahendame me iga päev, näiteks küsides, kui suur oleks ajavõit, kui sõita Tartust Tallinna mitte 90 km h^{-1} nagu lubatud, vaid kiirusepiirangut ületades 100 km h^{-1}. Nii nagu tavaliselt juhtubki, on selles näites sisse toodud mittesüsteemne ajaühik tund = 3600 s ja pikkusühik kilomeeter = 1000 m. Üldine soovitus niisuguste mittesüsteemsete algandmete puhul on need kõigepealt ümber arvutada süsteemi ühikutesse: 90 km h^{-1} = 90 · 1000 / 3600 = 25 m s^{-1}; 100 km h^{-1} = 100 · 1000 / 3600 = 27,8 m s^{-1}. Kuna Tartu–Tallinna vahemaa on 190 km = 190 000 m, siis sõiduks kulunud aeg $t = s / v$ oleks esimesel juhul 190 000 / 25 = 7600 s ja teisel juhul 190 000 / 27,8 = 6840 s. Ajavõit oleks 7600 – 6840 = 760 s = 760 / 60 ≈ 12,67 min. Minutite sajandikud ei ole praktilises kasutuses, seetõttu lõpetame arvutuse nii, et 12 täisminutit on 720 s, jagamise jääk on 40 s. Ajavõit oleks 12 minutit ja 40 sekundit, mis läheks kaduma juba Ülemiste ristmikku läbides. Selle ülesande puhul oli juba algusest peale selge, et kiirusi 90 ega 100 km tunnis ei saa ühtlaselt ja pidevalt hoida, vaid tegelik liiklus toimub ebaühtlase kiirusega. Sõiduaja ette arvutamine arvestades tegelikku sõidukiirust

Tartu–Tallinna maantee igal meetril on võimalik, kuid ebareaalne ülesanne, sest kiiruse muutumise põhjust on võimatu ette teada.

On siiski üks tüüp ebaühtlast liikumist, mille puhul kiiruse muutumine on täpselt ette arvutatav – see on vaba langemine, mis Maa pinna lähedal toimub kiirendusega g = 9,81 m s^{-2} (nendes ülesannetes jäetakse õhutakistus arvestamata). Kõrgel hoitavas algsesisus on keha kukkumise kiirus null. Ühe sekundi pärast on see 9,81 m s^{-1}, kahe sekundi pärast 19,62 m s^{-1}, kolme sekundi pärast 29,43 m s^{-1}, ehk matemaatilise valemina $v = gt$. Kui kaugele langeb avamata langevarjuga langevarjur 3, 5, 10 sekundi jooksul? Kui kaua on langevarjuril üldse aega, see tähendab, mitu sekundit kukuks keha maapinnale 3 km kõrgusel lendavalt lennukilt? Kui kiiresti peab tuletõrjeauto vett pumpama, et maapinnalt veejoaga kustutada 10 meetri kõrgust maja? Missugune peaks olema optimaalne kaugushüppe trajektoori kõrgus, et hüppe pikkus oleks maksimaalne? Põhikoolis lahendatakse need ülesanded ilma funktsiooni ja selle tuletise matemaatilisi mõisteid sisse toomata. Peatükis 2 meie tõime funktsiooni ja selle tuletise mõisted siiski sisse, et neid kasutada kõigil juhtudel, kus on tegemist muutuvate suurustega.

Pidevaid protsesse ehk funktsioone on matemaatikas detailselt kirjeldatud, nende kuju saab esitada näiteks astmeridadena (valem 2.5), millest tuletiste ja integraalide arvutamiseks on kindlad reeglid (valem 2.22). Asendades mingi tegeliku liikumise selle matemaatilise mudeliga valemi kujul, saab teoreetiliselt reprodutseerida, kuidas see liikumine toimus enne käesoleva punktini jõudmist, ja ka seda, kuidas ta jätkub tulevikus. See ei ole viljatu mõtteharjutus, sest ebaühtlase liikumisega kohtume me igal sammul: me elame Maa pinnal või toimetame selle lähedal ja kõik kehad, mis kukuvad Maa poole, liiguvad põhimõtteliselt ebaühtlase kiirusega – nende kiirus kasvab pidevalt. Jääb vaid imestada, kui täpselt osatakse arvutada kuu- ja päikesevarjutusi sajandite taha, või kosmosesondi trajektoori, nii et isegi pärast miljardi kilomeetri läbimist jõuab see täpselt ettemääratud sihtkohta – näiteks Saturni ja selle rõngaste vahele. Kosmilised liikumised on ju samuti ebaühtlased, sest toimuvad kehade gravitatsiooniväljades. Nüüd aga küsime, *miks siis kiirus muutub*? Siinkohal püüdis keegi juba ammugi – meie aga siin ja praegu – astuda sammukese edasi teadmiselt mõistmise suunas: *kuidas* asjad toimuvad, on teadmine, lapselik küsimus, *miks* nad just niimoodi toimuvad, on mõistmine.

3.4. Newtoni kolm seadust

Eespool juba arutlesime, missugused jõuväljad mõjutavad kehade liikumist meid ümbritsevas maailmas, sealhulgas ka elektronide ja ioonide liikumist meid eriti huvitavates elusrakkudes. Rääkisime küll jõududest, aga mitte sellest, miks ja kuidas need jõud mõjutavad kehade liikumist. Inglise teadlane Sir Isaac Newton (1642–1726 või 1643–1727) formuleeris

esimesena kehade liikumise seadused, milleks on arvulised seosed keha asukoha ja selle muutumiseks kulunud aja vahel, samuti seos mõjuva jõu suuruse ja keha liikumise kiiruse muutumise vahel.



Newtoni esimene seadus: ***keha liigub ühtlaselt ja sirgjooneliselt, kui temale ei mõju mittetasakaalustatud jõud.***

See seadus loob fooni kõikide liikumiste mõistmiseks, sest aitab meil „mõtelda ennast väljapoole Maa gravitatsioonivälja". Ekstrapoleerides kõige lihtsamasse, kuigi praktiliselt võimatusse olukorda, ütleb see seadus, kuidas keha liiguks üksinda tühjas ruumis, kus puudub teiste kehade gravitatsiooniväli ja laengute elektriväli. Siis keha muudkui liigub ja liigub, ühtlase kiirusega ja sirgjooneliselt – ja niimoodi igavesti. Seadusse on siiski lisatud klausel „mittetasakaalustatud", mis võimaldab ka Maa gravitatsiooniväljas imiteerida kosmilist ruumi, vaatamata sellele, et jõuväli on olemas: tuleb nimelt leida võimalus tasakaalustada gravitatsioonijõud mingi teise, vastassuunaliselt mõjuva jõuga.

Kuigi teie ees laual olevat raamatut või arvutit tõmbab Maa gravitatsioon allapoole, see siiski ei kuku, sest laua pinnakihi elektronid tõukavad raamatukaane või arvuti pinnakihi elektrone ülespoole täpselt sama suure jõuga, kui gravitatsioon tõmbab allapoole. Kui auto sõidab sirgel teel ühtlase kiirusega, siis ongi kõik temale mõjuvad jõud tasakaalus. Auto langemist allapoole väldib vastasmõju teepinna ja rehvide pinna elektronide vahel vertikaalsuunas. Horisontaalsuunas aga on vastastikku võrdsed õhu molekulide eest ära lükkamiseks vajalik inertsijõud (õhutakistus) pluss mehaaniliste osade vahel toimiv hõõrdejõud (mis ei ole muud kui hõõrduvate pindkihtide elektronide vastastikune tõuklemine) – need kõik ühelt poolt – ja mootori silindris plahvatavate gaaside molekulide põrkejõud kolvi pinna vastu teiselt poolt. Keeruline küll, kuid ainult niimoodi analüüsides saame aru auto liikumisel toimivatest vastastikustest jõududest. Tähtsaim, mida Newtoni esimesest seadusest õppida, on see, et kuna kehad juba niikuinii liiguvad, siis nende jätkuvat liikumist ei *põhjusta* jõud: *jõudu ei ole vaja kehade liikumas hoidmiseks*. Ka paigalseis on üks liikumise olekuid kiirusega null. Seega ka kehade paigal hoidmiseks ei ole jõudu vaja, vaid on vaja just seda, et kõik jõud oleksid vastastikku täpselt tasakaalus. Seda, milleks jõudu vaja on, kuidas asjad liikuma hakkavad või üldisemalt, kuidas nende liikumine muutub, ütleb teine seadus.

Newtoni teine seadus: ***kui kehale mõjub tasakaalustamata jõud, siis keha liikumise kiirus suureneb jõu suunas võrdeliselt jõu suurusega ja pöördvõrdeliselt keha massiga:***

$$a = \frac{1}{m} f \text{ (sageli kirjutatakse ka } f = ma\text{)}, \qquad (3.7a, 3.7b)$$

kus f on jõud, m on keha mass ja a on kiirendus (kiiruse muutumise kiirus). Võrdetegur, mis seob kiirenduse jõuga, tuleneb keha massist, olles sellega pöördvõrdeline. See seadus ütleb, mis juhtub siis, kui kehale mõjub tasakaalustamata jõud: keha hakkab ikka kiiremini ja kiiremini liikuma sinna suunda, kuhu jõud mõjub. Kui jõud mõjub juba toimuva liikumise suunale vastupidiselt, siis hakkab keha liikumise kiirus vähenema, mida võib mõista kiiruse vastassuunalise komponendi kasvamisena. Mida suurem on mõjuv jõud, seda kiiremini keha kiirus muutub, aga samal ajal kiirus muutub seda aeglasemalt, mida suurem on mõjutatava keha mass. Üks ja seesama jõud põhjustab seda suurema kiirenduse (kiiruse kiirema kasvamise), mida väiksem on keha mass.

Newtoni teine seadus toob sisse uue füüsikalise suuruse, milleks on *jõud*. Nagu juba öeldud, jõu olemust me otseselt veel ei mõista (vähemalt mitte sel määral, et seda sõnul seletada), kuid hästi on näha tema mõju kehade liikumisele. Sellepärast ongi jõu mõiste sageli defineeritud just kehade liikumise muutuse kaudu valemina 3.7b: *jõud on füüsikaline tegur, mis põhjustab kehade liikumisoleku muutumist.*

Jõu ühik *njuuton* (N) määratakse seose 3.7b kaudu: *1 N on niisugune jõud, mis annab kehale massiga 1 kg kiirenduse 1 m* s^{-2}. Jõud on kiiruse ja kiirenduse kõrval järjekordne põhisuurustest tuletatud suurus, mille dimensioon põhiühikutes on [kg m s^{-2}]. Pangem tähele, et tuletatud suuruse dimensioon ja mõõtühik tulenevad otseselt seda defineerivast valemist, asendades valemis 3.7b osalevad suurused nende mõõtühikute ja dimensioonidega. Nagu näeme, lihtsamatele tuletatud ühikutele nagu kiiruse ühik m s^{-1} ja kiirenduse ühik m s^{-2} eraldi nimesid ei ole pandud, aga jõu ühik on eraldi nimetuse ära teeninud. See, et njuuton lühendatakse suurtähega N, meeter m ja sekund s aga väiketähtedega, tuleneb üldisest viisakusreeglist, et inimeste nimedest tuletatud ühikud lühendatakse suure tähega.

Igapäevaelus näeme Newtoni teise seaduse toimet Maa raskuskiirendusega seotud sündmustes – toimub ju kukkumine pidevalt suureneva kiirusega ja pole sugugi kerge välja mõelda, kui kaugele allapoole keha mingi aja jooksul langeb. Kehade kukkumist uuris juba Galileo Galilei (1564–1642). Ta lasi oma sünnilinna Pisa viltusest tornist kukkuda erinevatel asjadel ja selgus, et nii kergemad kui ka raskemad asjad jõuavad maapinnale enam-vähem samaaegselt (suure õhutakistusega udusulgi katses ei kasutatud). „Kergem“ ja „raskem“ tähendab erinevat gravitatsioonijõudu f, sama kiire kukkumine aga seda, et kiirendus a oli võrdne sõltumata jõu suurusest.

Niisugune tulemus oli võimalik ainult juhul, kui keha mass vähenes koos tema kaaluga – see tähendab koos gravitatsioonijõuga. See oli esimene tõestus, et *raske mass* (keha kaal) on võrdeline *inertse massiga*. Inertsi ja gravitatsiooni täielik kokkulangevus ergutas Albert Einsteini (1879–1955) mõtisklema üldise relatiivsusteooria üle, kus just vaba langemine gravitatsiooniväljas, aga mitte Newtoni ühtlane inertsiaalne liikumine väljadeta ruumis, oleks kehade loomulik olek maailmaruumis. Üldises relatiivsusteoorias oleks jõud hoopiski ruumi põhimõtteline omadus.



Newton maailmaruumis.

Fakt, et kõik kehad kukuvad ühesuguse kiirendusega, osutus sedavõrd tähelepanuväärseks, et kiirenduse *a seda väärtust, mida põhjustab Maa gravitatsioon*, hakati tähistama lausa eraldi tähega – Maa pinnal $a = g$. Maa raskuskiirenduse arvuline väärtus on $g = 9{,}81\ \mathrm{m\ s^{-2}}$ (täpsemalt sõltub asukohast ja kõrgusest). Nüüd aga järgneb loogiline arutelu, mis peaks olema tuttav juba põhikoolist. Valemi 3.7 kohaselt annab jõud 1 N kehale massiga 1 kg kiirenduse 1 m s^{-2}. Maa raskusjõud annab igale kehale, sealhulgas ka kehale massiga 1 kg, kiirenduse $g = 9{,}81\ \mathrm{m\ s^{-2}}$. Seega on 1 kg massiga kehale mõjuva gravitatsioonijõu arvväärtus 9,81 N. 1 kg *massiga* keha *kaalub* 9,81 N. Teisisõnu, iga keha kaal $f = mg = 9{,}81m$ njuutonit.

Kuigi füüsikaliselt mõõdapääsmatu, on see mõttekäik ikkagi ebapopulaarne ja elukauge, sest määratleb jõu (ja kaalu) mõiste keha inertsi kaudu, eeldades, et keha mass on sõltumatust allikast teada. Inimesed tunnetavad keha kaalu gravitatsioonijõu kaudu ja üldiselt ei tee kaalu ja massi mõistetel vahet. Kui me ostame kilogrammi liha või leiba, siis kaalume käel, kas selle mass on perele söögiks küllaldane. Raskejõustiklased tõstavad raskusi, mida mõõdetakse ikkagi kilogrammides. Ajaleht kirjutas, et rebimises sai 138 kg kaaluv vägilane Mart Seim üles 168 kg raskuse kangi. Füüsikaliselt korrektne oleks olnud teatada, et 138 kg kehamassiga Mart Seim tõstis 1648 njuutonit kaaluva kangi, aga vähe on inimesi, kellele see arv midagi tähendanud oleks. Küll aga peaksid raskejõustiklased tähelepanu pöörama võimalusele, et kõrgel mägedes toimuvatel võistlustel on kang veidi kergem. Inertsi kaudu tunnetavad rongi või veoauto massi nende juhid, kes gaasi vajutades tajuvad suuremat või väiksemat kiirendust. Autot ostes peaksime arvestama, et selle bensiinikulu määrab peamiselt mass, mille liikumist tuleb pärast iga pidurdamist jällegi kiirendada – ja sinna see bensiin peamiselt kulubki. Möödasõidul on oluline kiirendus – mitu sekundit kulub kiiruse muutumiseks 100 km h^{-1} võrra ehk „nullist sajani“. Keskpärane

auto teeb seda 10 sekundiga, nii et SI ühikutes oleks tema kiirendusvõime 2,78 m s^{-2} – vähem kui kolmandik *g* väärtusest. Vastavalt Newtoni teisele seadusele on väiksema massi ja võimsama mootoriga (suurema veojõuga) autol kiirendus suurem. Vastuolu kilogrammise jõu ja kilogrammise massi vahel väljendub ka nn „tehnilise" ühikute süsteemina, mida mõnikord ikka veel erandina kasutatakse. Selles on põhiühikuteks meeter, sekund ja jõuna kilogrammise massiga keha kaal, mida lühendatakse suure tähega kG. Tehnilise süsteemi massiühikuks on siis niisugune mass, millele jõud 1 kG annab kiirenduse 1 m s^{-2} – see oleks siis keha massiga 9,81 kg.



Üks njuuton.

Alustasime oma raamatut munast kooruva tibu näitega, imestades, mis jõud liigutasid muna molekulid nende uutesse asukohtadesse tibu kehas. Tutvunud Newtoni kahe seadusega, mõistame nüüd, et nii munas kui ka tibus on iga molekul oma tasakaaluasendi lähedal, kus kõik sellele mõjuvad jõud on vastastikku võrdsed. Vahepeal aga pidid tõesti mõjuma jõud, mis sundisid need molekulid liikuma välja endisest tasakaaluasendist ja võtma uue tasakaaluseisu teises asukohas. Vastavalt sellele võiks arvata, et bioloogias on Newtoni inertsiseadusel väike tähtsus, sest molekulid, aatomid ja elektronid peaksid ju paigutuma – või siis ikka pidevalt liikuma – olekus, kus kõik neile mõjuvad jõud on tasakaalustatud. Ei oleks ju rakustruktuurid muidu stabiilsed. Bioloogiline stabiilsus on siiski sisemiselt vastuoluline mõiste, sest stabiilse struktuuriga rakus toimuvad eluprotsessid, mis põhinevad molekulide liikumisel.

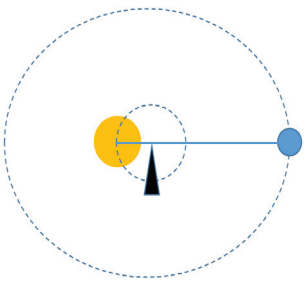
Soojusliikumine põhjustab sagedasi molekulide põrkumisi, mille käigus nende elektronkatte struktuur „deformeerub", see tähendab põrkumisel toimivad inertsijõud viivad elektronid välja nende tasakaalustatud jõudude seisundist. Pärast põrget üldiselt taastub endine tasakaaluseisund, kuid mõni põrge võib juhuslikult olla nii tugev, et molekul laguneb – tema endine tasakaaluline struktuur asendub mingi teistsugusega. Siis on toimunud keemiline reaktsioon. Newtoni teine seadus aitab mõista molekulide põrgetel mõjuvaid jõudusid, mis on seotud potentsiaalse ja kineetilise energia omavaheliste muundumistega keemilise reaktsiooni käigus. Molekulide põrgetel toimuva mõistmiseks on aga keskse tähtsusega Newtoni kolmas seadus, mida mõnikord nimetatakse ka põrkeseaduseks.

Newtoni kolmas seadus: ***mõju (jõud) on võrdne vastumõjuga (vastujõuga)***:

$$f_1 = -f_2 . \qquad (3.8)$$

Siiani oleme kõnelenud kehadest gravitatsiooni- või elektriväljas, mis mõjutab neid jõuga. Aga kust see väli pärit on? Ruumis olevad väljad lähtuvad teistest kehadest, millel samuti on mass ja laeng. Kui ruumis olev väli mõjutab üht keha, siis see tähendab tegelikult, et väli lähtub mõnest teisest kehast, mis tähendab, et ruumis olevad kehad kõik mõjutavad üksteist igaühest lähtuva välja kaudu. Ainult lihtsaimal juhul on meil tegemist kahe kehaga. Selle seaduse mõte on, et ükski keha ei saa avaldada välja kaudu jõudu teisele, ilma et see teine keha avaldaks oma välja kaudu niisama suurt vastassuunalist jõudu esimesele. Kui esimene keha mõjutab teist jõuga f siis teine keha mõjutab esimest vastassuunalise ja võrdse jõuga $-f$. Klassikaline näide: paadist kaldale hüpates tõukate iseennast paadipärast kalda poole, aga paati samal ajal kaldast eemale (kordame, et mõju toimus tegelikult tõukuvate pindade vahelise elektrivälja kaudu).

Kosmilises mastaabis oleme harjunud mõtlema, et Kuu tiirleb ümber Maa ja Maa tiirleb ümber Päikese, sest suurem keha tõmbab väiksemat enda poole. Tegelikult mõjutab üks ja seesama jõud mõlemat partnerit. Erinevus partnerite liikumises – see, et tundub, nagu üks tiirleks ümber teise – tuleneb nende masside erinevusest. Päikese gravitatsioonijõud põhjustab väikese massiga Maa liikumises hästinähtavalt suuri muutusi, aga vaid vaevumärgatavaid muutusi suure massiga Päikese liikumises. Seesama kehtib ka Kuu suhtes Maa partnerina, aga Kuu tõmbejõud on Maa pinnal siiski hästi tajutav tõusude ja mõõnadena ookeanides. Maa liikumises tervikuna aga põhjustab Kuu tõmbejõud isegi suuremaid amplituude kui need on tõusulainel. Füüsikaliselt õige oleks niisiis mitte rääkida, et Maa tiirleb ümber Päikese, vaid jõuvälja kaudu seotud *kehad tiirlevad ümber ühise massikeskme*.



Joonis 3.3. Tiirlemine ümber raskuskeskme. Tugi on paigutatud raskuskeskmesse, mis on ka massikese.

Täpsetel mõõtmistel avastatud üliväikesi muutusi kaugete tähtede asukohas tõlgendavad astronoomid tõendina, et tähe ümber tiirleb eksoplaneet, mida teleskoobis näha ei ole. Bioenergeetikas aga tuleb Newtoni kolmas seadus kõige reljeefsemalt esile molekulide põrkumistes.

Põrkumisel ühe molekuli elektronkatte väli tõukab eemale teise molekuli elektrone, kuid seesama toimub ka vastupidi – teine molekul tõukab eemale esimest. Lihtsuse mõttes kujutleme kahte kerakujulist molekuli ühendava telje suunalist otsepõrget. Põrkeprotsessi analüüsimiseks kasutame Newtoni teist ja kolmandat seadust. Kahe keha vastasmõjul saavad mõlemad võrdse jõu mõjul

kiirenduse pöördvõrdeliselt kehade massiga:

$$f_1 = m_1 a_1 = -f_2 = -m_2 a_2 \qquad (3.9)$$

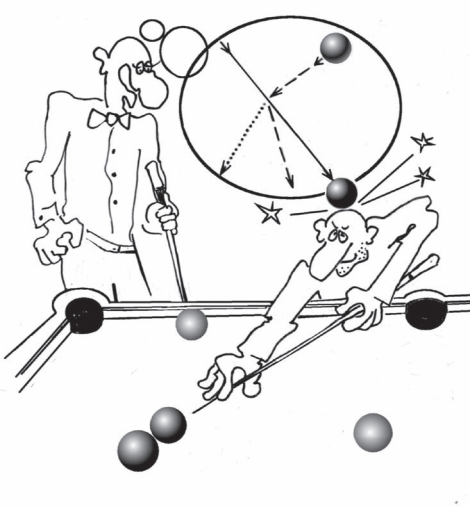
ehk $m_1 a_1 = -m_2 a_2$.

Kui põrkuvad molekulid on ühesugused, siis nende massid on võrdsed ja põrkumisel

$a_1 = -a_2$.

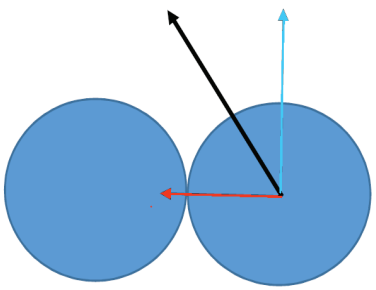
Kogu põrkumise jooksul, nii palju kui ühe molekuli kiirus suureneb, niisama palju teise kiirus väheneb, seega molekulide keskpunkte ühendava telje suunaline kiiruse komponent vahetatakse omavahel. Näiteks kui liikuv molekul tabab seisvat molekuli täpselt keskele, siis põrke lõpuks on kiirused täielikult vahetunud: see, mis enne liikus, nüüd seisab, ja see, mis enne seisis, nüüd liigub. Kerakujuliste molekulide otsepõrge on aga harva esinev.

Piljardimängijatele võiks püüda seletada, et kaldpõrgetel tuleb liikumised jagada kujutletavateks komponentideks, millest üks on palle ühendava telje suunas, teine sellega risti (joonis 3.4). Põrke tulemusena pallide teljesuunalised liikumised vahetuvad, ristisuunas aga põrget nagu poleks toimunudki ja lööv pall eemaldub põrkekohast endise ristisuunalise liikumise kiirusega. Kogenud piljardimängija aga muigaks selle jutu peale, sest põrkel tekkiv pallide pöörlemine jäi ju arvestamata. Tennisemängijal, kes „vinti“ ei oska kasutada, on veel palju arenguruumi.



Kaldpõrge.

Ka molekulid mitte ainult ei liigu ruumis edasi – seda liikumist nimetatakse *kulgevaks* ehk *translatoorseks* – vaid ka pöörlevad omaenese telje ümber. See liikumise komponent on eriti oluline mitmeaatomilistel molekulidel, mida

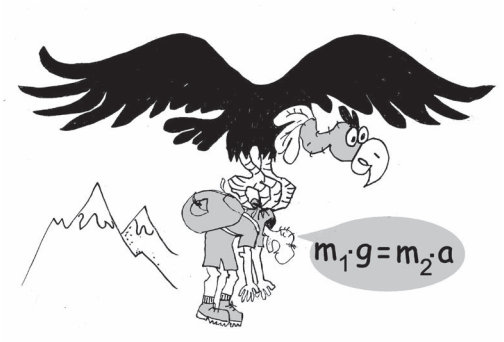


Joonis 3.4. Molekulide kaldpõrge. Parempoolse molekuli kiirusvektori (must nool) võib jagada kaheks komponendiks, millest üks on täpne otsepõrge (punane nool), teine aga möödub põrkumata (sinine nool). Pärast põrget liigub parempoolne molekul sinise noole suunas, vasakpoolne aga omandab punase noolega näidatud kiiruse.

kerakujuliseks ei saagi pidada. Suurtes molekulides aatomid omavahel võnguvad, nii et molekuli translatoorne liikumine on vaid osa kõigist tema liikumistest – tähtis osa molekuli liikumisenergiast kuulub tema sisemuses toimuvatele võnkumistele ja pöörlemistele. Nii olemegi jõudnud arusaamisele, et kuigi kerakujuliste aatomite otsepõrget saab Newtoni seaduste alusel lihtsasti ette kujutada – põrkel kiirused vahetatakse – on molekulide tegelik põrkumine väga keeruline protsess, milles mõlema osalise kulgeva, pöörleva ja võnkuva liikumise mõned komponendid vahetuvad, mõned molekuli sisemise liikumise komponendid võivad üle kanduda translatoorseks või ka vastupidi. Soojusliikumisega tutvudes (ptk 4) näeme, kuivõrd oluline see on, et kulgev liikumine võib kahaneda või kasvada, olles pidevas pöörduvas tasakaalus pöörlemise ja võnkumisega.

Molekulide põrgetel toimuvat on eriti tähtis mõista gaaside puhul, kuna aine gaasilises olekus on molekulide pidev põrkumine tunda gaasi rõhuna. Temperatuur aga ei ole midagi muud kui molekulide kulgeva liikumise energia väljendus. Kuigi iga üksik põrge on keeruline ja teisest erinev, kujuneb suure arvu molekulide keskmisena välja kindel seaduspärasus, kuidas molekulide liikumise energia ja kiirus on erinevate molekulide vahel jaotunud – selle Maxwelli–Boltzmanni jaotuse juurde tuleme soojusenergia peatükis (lõik 4.14).

Bioloogilistest makronähtustest põhineb Newtoni kolmandal seadusel näiteks lindude lendamine, samuti loomade ja inimeste ujumine vees. Lind lükkab tiibadega õhku allapoole, mõjutades tiibade alla jäävat õhumassi jõuga ja andes sellele allapoole suunatud kiirenduse. Samal ajal õhu vastujõud tõukab lindu ülespoole. Linnu lennates on vastujõu põhjustatud ülespoole suunatud kiirendus niisama suur kui raskusjõu poolt linnu massile põhjustatud kukkumise kiirendus, nii et mõlemad kompenseeruvad ja lind lendab konstantsel kõrgusel.



Me lendame!

Matemaatiliselt: $m_1 g = m_2 a$, kus m_1 on linnu ja m_2 tiibade all liikuma pandud õhu mass, g on linnu langemise raskuskiirendus ning a on õhule antud kiirendus. Siit on ka näha, et suuremaid tiibu – mis mõjutavad suuremat õhumassi – tuleb lennates aeglasemalt lehvitada, väiksemaid aga kiiremini.

Veest tihedamate kehade ujumine toimub selsamal põhimõttel, ainult et vees on keha kaal väga väike – Archimedese seaduse kohaselt *keha kaal vees on keha kaal vaakumis miinus vee kaal keha ruumalas* – ja tänu vee suurele tihedusele aitab juba peopesasuuruse veehulga alla-

poole surumisest, et iseennast vee peale tõsta. Pingviinid kasutavad selleks siiski tiibu, sisuliselt lennates vees. Muide, Archimedese üleslükkejõud toimib ka õhus, kuid on väike tänu õhu ligi tuhat korda väiksemale tihedusele veega võrreldes. Kehade massi täpsel määramisel nende kaalu kaudu tuleb õhu üleslükkejõudu siiski arvestada.

3.5. Töö ja energia

Olles tundma õppinud jõu mõistet ja jõu põhjustatud liikumisi, võime läheneda energia mõistele. Alustada tuleb aga *töö* mõistega, sest töö moodustabki energia sisu. *Töö on füüsikaline suurus, mida arvutatakse jõu ja jõu suunas läbitud teepikkuse korrutisena*

$$A = fs, \tag{3.10}$$

kus f on jõud ja s teepikkus. Kooliõpikutes lisatakse valemisse 3.10 sageli ka cosα – jõu ja liikumissuuna vaheline nurk, juhuks kui jõud ei mõju täpselt liikumise suunas (näiteks laps tõmbab kelku nöörist kaldu ülespoole, kelk aga liigub ikkagi horisontaalselt). Aga kui me ei jaganud liikumist komponentideks kiirusi ja kiirendusi analüüsides eespool (küll aga tegime seda kaldpõrke näites joonis 3.4), siis väldime jõu komponentideks lahutamist ka nüüd. Kasutame jällegi põhimõtet, et kuigi tegelik loodus on mitmemõõtmeline ja seetõttu keerukas, aitab arusaamiseks ka lihtsast ühemõõtmelisest juhust. Keerukustega oskab aju umbkaudselt arvestada. Kui aga juhtub vaja olema suuremat täpsust, tuleb matemaatika siiski appi võtta.

Valem 3.10 ütleb, et mingi keha teeb tööd siis, kui ta avaldab jõudu teisele kehale samal ajal toimuva liikumise käigus. Arvestades Newtoni kolmanda seadusega, võime öelda: keha teeb tööd, liikudes temale mõjuvale jõule vastassuunas. Õpikutes tavaliselt kasutatav näide töö tegemise kohta on mingi raskuse liigutamine horisontaalsel pinnal ühtlase kiirusega (kelgu või käru vedamine), seega olukord, kus kehale mõjuv jõud on võrdne hõõrdejõuga – liikumine on ühtlane. Kuigi elus tavaline, on see mõistmiseks halvasti valitud näide, sest hõõrdejõu olemus on väga keeruline. Tutvusime just äsja Newtoni seadusega, mis väitis, et kui kehale mõjub jõud, siis keha kiirus peab suurenema jõu suunas. Ühtlaselt kelku vedades jõud mõjub, aga kiirus ei suurene. Järelikult on veojõud ja hõõrdejõud võrdselt tasakaalus, nii et summa on null.

Hõõrdejõul on imeline omadus: kuigi erineva kiirusega vedades on veojõud tunduvalt erinev, hõõrdejõud on aga ikkagi sellega tasakaalus – see tähendab, et hõõrdejõud sõltub liikumise kiirusest! Kas paigalseisvale kehale siis ei mõjugi hõõrdejõudu – on ju keha paigal ja kiirendus puudub –, aga hakkab mõjuma niipea, kui me keha liigutame? Teineteise peal – nagu kelk lumel – asuvate kehade pinnamolekulide elektronkatted avaldavad vastastikku tugevat jõudu, mille tulemusena kelk ei vaju allapoole, sest tema kaal on tasakaalustatud elektronide-

vahelise tõukejõuga. Mis toimub aga horisontaalsuunas? Kuigi kelgujalas on nii sile kui võimalik, ei ole teineteise vastu asuvad lume ja terase pinnad molekulide mastaabis üldsegi mitte tasased. Niipea kui kelku hakatakse horisontaalselt nihutama, tekivad konarustes suured molekulidevahelised jõud, mis vormivad lume pinna konarusi ümber. Seega hõõrdejõud on tugev elektrivälja jõud, mis lõhub molekulidevahelisi seoseid aines ja muudab hõõrduva pinna struktuuri.



Paigal seisva keha hõõrdejõud on tõepoolest null. Jõud on aga seda suurem, mida rohkem pinda ajaühikus moonutatakse – seega on ta tõesti võrdeline liikumise kiirusega. Kui keegi kirjutas teie auto uksele „loll", siis kasutas ta tolmu struktuuri muutmiseks hõõrdejõudu juba sedavõrd palju, et pinnamoonutus jäi silmale nähtavaks. Kui ülaltoodud õpikunäites oleks kelgu asemel olnud käru, siis oleks hõõrdejõud toiminud peamiselt rattalaagrites. Kui rattalaagrid olid hästi määritud, oli kahe metallipinna vahele imbunud õlikiht, mis surus pinnakonarused üksteisest eemale. Õlikihi sees toimub viskoosse vedeliku sisehõõrdumine, kus liiguvad omavahel lähestikku asetsevad vedeliku molekulide kihid, mille vahel mõjub õlikihte koos hoidev elektriline tõmbejõud. Tegelikult ka kelk libiseb hästi vaid sellepärast, et jalaseid määrib vesi: jalase ja lumepinna hõõrdumisel pannakse jää molekulid liikuma, mille tulemusena jalase all jää sulab ja tekib õhuke veekiht, mis toimib samasuguse määrdena nagu õli rattalaagris. Selsamal põhjusel ei pruugi ka mao jälg kaljul nähtavaks jääda.

Kelgu või käru ühtlase liikumise näite asemel on siiski õigem alustada Newtoni mehaanikas tüüpilisest olukorrast, kus kehale mõjub jõud ja selle mõjul keha liigubki järjest kiirenevalt. Aga nagu kompromisside puhul sageli, see sisuliselt kergemini mõistetav olukord viib matemaatiliselt keerukama valemini, sest ühtlase kiiruse asemel on tegu ühtlaselt kiireneva liikumisega. Arvutame siis, kui palju tööd tuleb teha, et keha kiirust suurendada paigalseisust kuni väärtuseni v. Valemi 3.10 kohaselt $A = fs$. Kui suur aga on teepikkus s, mille lõpuks saavutatakse kiirus v, kui keha liigub ühtlaselt kiirenevalt jõu f mõjul? Kasutame peatükis 2 leitud seost 2.19:

$$v = \sqrt{2as}, \text{ kust } s = \frac{v^2}{2a}. \qquad (3.11)$$

Teades (valem 3.7), et $a = \frac{f}{m}$, asendame selle ja saame

$$s = \frac{v^2 m}{2f}.$$

Nüüd on selge, et keha kiirendamiseks tehtud töö on

$$A = \frac{fmv^2}{2f} = \frac{mv^2}{2}. \qquad (3.12)$$

On tähelepanuväärne, et keha kiirendamiseks tehtud töö sõltub ainult saavutatud lõppkiirusest, aga mitte selle saavutamise viisist. Autot vähese gaasiga sujuvalt kiiruseni 100 km h^{-1} kiirendades tehakse lõppkokkuvõttes niisama palju tööd, kui jõudes sellesama kiiruseni järsult gaasi andes. Bensiinikulu on väikseim, kui seda teha mootori optimaalsel töörežiimil keskmistel pööretel.

Teine sobiv näide töö tegemise kohta on raskuse tõstmine. Enne, kui mingi raskus ülespoole tõusma hakkab, tuleb sellele avaldada jõudu, mis on veidi suurem kui keha kaal. Kui keha on saavutanud mingi ülespoole liikumise kiiruse, siis võib mõjuva jõu vähendada täpselt võrdseks keha kaaluga – siis keha jätkab ülespoole liikumist ühtlaselt ja sirgjooneliselt. Arvutame, kui palju tööd tuleb teha, et keha massiga m tõsta kõrgusele h.

$$A = fs = mgh, \tag{3.13}$$

kus mg on keha kaal (valem 3.7b, kui $a = g$, raskuskiirendus).

Gravitatsiooniväli ja elektriväli on nn *potentsiaalsed väljad*, kus *keha liikumisel tehtav töö sõltub ainult alg- ja lõppasukohast, mitte aga vahepealse liikumise trajektoorist*. Näiteks mäkke võib tõusta otseteed või serpentiini mööda, töö on võrdne. Esimesel juhul on teepikkus lühem, vajalik jõud aga suurem. Teisel juhul saab läbi nõrgema jõuga, kuid käies läbi pikema tee. Korrutis fs on üks ja seesama – kui jätame arvestamata suuremate hõõrdekadudega pikemal teel.

Eespool märkisime, et näide töö tegemisest hõõrduvaid objekte liigutades (kelku vedades) on ebasobiv, sest sel juhul tehtud töö muundub molekulide liikumise energiaks – tegelikult soojuseks. Meie valitud näited keha liikumise kiirendamisest jõu mõjul või tema kõrguse suurendamisest gravitatsiooniväljas on paremad selle poolest, et tehtud töö ei haju soojusena, vaid annab kehale *võime seesama töö jälle tagasi teha*. Kiiremini liikuma pandud keha võib inertsi jõudu avaldada, kui tema liikumist hiljem takistada. Siis ta kaotab küll oma kiirust, kuid teeb tööd teda takistavatele jõududele *vastumõju* avaldades. Sellele seosele on rajatud laskerelvad, milles püssirohu plahvatus annab kuulile kiiruse, kuul aga avaldab purustusjõudu kaugel eemal asuvat takistust kohates. Võib tunduda uskumatu, aga püssikaba tagasilöök tulistajale on isegi tugevam kui kuulitabamuse löök ohvrile (kadude tõttu õhutakistusel). Kuuli väike mõõt põhjustab kohalikke rebestusi, püssikaba aga tõukab laial pinnal. Teine näide: kõrgemale alusele tõstetud keha püsib seal esialgu küll paigal, aga kui raskusjõudu tasakaalustav alus kõrvaldada, võib keha kukkudes teisi eest ära lükata. Igal juhul, keha olek muutub, kui tema „kallal“ on enne tehtud tööd – kas liikumist kiirendades või keha jõuväljas kõrgemale tõstes. See ongi energia.

Energia on keha võime teha tööd. Ülaltoodud näidetes eristati kahesugust võimet tööd teha: esiteks, suurendatud kiirusega liikuva keha sattumisel teda peatada püüdvate (liikumisele vastu

mõjuvate) jõudude mõjuvälja, ja teiseks, jõuväljas „kõrgemale tõstetud“ keha võimet „alla kukkudes“ teisi kehi liikuma panna. Kasutasime siin jutumärke, sest mõisted „üles“ ja „alla“ tulenevad igapäevakogemusest gravitatsiooniväljas Maa pinnal. Liikumine „üles“ tähendab tegelikult liikumist külgetõmbavast kehast eemale. Bioenergeetikas, kus me vaatleme aatomeid ja molekule, tähendab „üles“ elektroni liikumist aatomituumast eemale, „alla“ aga vastavalt tuuma suunas.

Nende näidete kohaselt on energiat kahte liiki. Ühel juhul on kehale enne lisatud liikumise kiirust, mis võib muutuda tööks, kui keha liikumisele avaldada vastujõudu. See on *kineetiline energia*. Teisel juhul on keha enne liigutatud jõuväljas vastu välja mõjumise suunda, milleks kulutatud töö võib tagasi saada, kui keha saab võimaluse endisele kohale alla kukkuda. See on *potentsiaalne energia*. Need kaks energialiiki erinevad selle poolest, et kui töö on jõu ja liikumise korrutis, siis kineetilise energia puhul on küll olemas liikumine, kuid puudub veel jõud, potentsiaalse energia puhul aga on küll olemas jõud, kuid puudub veel liikumine jõu suunas. Keha *võime* tööd teha tähendabki, et töö puuduv komponent saab *võimaluse* avalduda – liikuvale kehale tekib liikumist takistav vastujõud või jõuväljas paigal seisva keha liikumist takistav vastujõud kaob.

Rõhutasime veel seda, et energia oli kehale enne lisatud, oli tehtud tööd tema kiirust suurendades või teda jõuväljas liigutades. Hiljem võib seesama „energiseeritud“ keha omakorda tööd teha. Tuhanded mõõtmised on näidanud, et kehale lisatud ja hiljem keha poolt tagasi tehtav töö on alati võrdsed. See on üks looduse põhiseadusi – energia jäävuse seadus: *energia ei teki ega kao, küll aga võib muunduda ühest vormist teise*. Ei ole võimalik konstrueerida seadeldist, mis teeks tööd, ilma et enne oleks seesama töö tema kallal tehtud. Seda unistuste aparaati kutsutakse *perpetuum mobile* – igiliikur – aga nimi on selles mõttes eksitav, et ignoreerib Newtoni esimest seadust – kogu Universum ongi ju pideva igiliikumise seisundis, kuid tööd ei tee. Tegelikult unistatakse seadeldisest, mis teeks tööd – orimasinast.

Energia muundumise lihtsaim näide on lasta kõrge potentsiaalse energiaga keha „alla kukkuda“, see tähendab, lasta see külgetõmbava jõu suunas liikuma. Newtoni teise seaduse kohaselt hakkab kukkuva keha kiirus suurenema. Tema potentsiaalne energia (kõrgus) kahaneb, aga kineetiline energia (kiirus) suureneb. Siin avaneb kohe võimalus testida oma arusaamist kineetilisest energiast, kui küsida, missuguse matemaatilise valemi järgi suureneb langeva keha kiirus kõrguse kahanedes? Vastus on: ruutjuurega kõrguse muutusest. Potentsiaalne energia kahaneb, kineetiline energia suureneb võrdeliselt kukkumisel läbitud teepikkusega. Kuna kineetiline energia on võrdeline kiiruse ruuduga, siis kiirus on võrdeline ruutjuurega kasvavast energiast. Keha vaba langemine Maa pinnale lõpeb põrkumisega selle „vastu“. Nagu juba varem rõhutasime, tegelikku kokkupuudet kukkuvaid kehi moodustavate

elementaarosakeste vahel niikuinii ei toimu, vaid põrkel pinnamolekulide välised elektronid tõukuvad. Põrke energia muundub langeva keha ja Maa pinnamolekulide kiiremaks võnkumiseks, mis molekulidevaheliste mõjujõudude kaudu levib laiali, veidi soojendades nii keha kui ka maad.



Dissipatsioon.

Põrkuvad kehad soojenevad. Kukkuva keha kõigi molekulide *ühesuunaline* liikumine hajub mõlema põrkuva keha molekulide *kaootiliseks* liikumiseks. Seda pöördumatut protsessi nimetatakse *energia hajumiseks ehk dissipatsiooniks*. Dissipatsiooni käigus kogu keha ühesuunalise liikumise energia ei kao, vaid hajub laiali molekulide kaootilise liikumise pisikesteks energiaportsjoniteks. Energia „kasutamine" ei tähenda seega mitte energia jäävuse rikkumist, vaid just nimelt energia dissipatsiooni – ühesuunalise liikumise „kasuliku" energia hajumist paljude molekulide vahel.

Siiski võib ka Maa pinnal tuua näiteid, kus keha suunatud liikumise kineetiline energia ei haju, vaid muundub jällegi potentsiaalseks. Näiteks auto või rong suurendab mäest alla liikudes kiirust, selleks et kergemini ületada järgnevat tõusu. See tähendabki, et eelnevast kõrgendikust laskumisel muundus potentsiaalne energia kineetiliseks, mis siis järgneval tõusul muundub jällegi potentsiaalseks. Kui kiiresti liikuv keha satub liikumisele vastu mõjuvasse jõuvälja, siis ei peatu ta mitte momentselt, vaid inertsi jõul jätkab liikumist, kuni kogu tema kineetiline energia on muundunud vastu mõjuva välja potentsiaalseks energiaks. Üks ideaalsele lähedane näide igapäevaelust on pendel, mis liigub maksimaalse kineetilise energiaga võnkumise kõige madalamas punktis, peatub aga kõige kõrgemates äärmistes seisudes maksimaalse potentsiaalse energia juures.

Energia pidev muundumine kineetilise ja potentsiaalse vormi vahel on kogu universumi loomulik olek. See protsess toimub pidevalt nii kosmoses kui ka aatomites, kus tähed ja planeedid, aatomites aga elektronid ja tuumad liiguvad üksteise jõuväljas kord lähenedes, kord kaugenedes, aga siiski (kosmoses mõnikord harva) ka põrkudes. Kogu universum püsib stabiilne tänu kineetilise ja potentsiaalse energia omavahelisele muundumisele, mis toimub täiuslikult ja hajumata – kuni ei toimu mitte-elastseid põrkeid, milles energia hajub (dissipeerub).

Kosmilises mõõdus on olnud uitavate masside juhuslikeks põrkumisteks piisavalt palju aega. Nii Kuu pind kui ka meist lähedalt möödunud asteroidide vaadeldav pind on täis kraatreid – jälgi põrkumistest väiksemate kehadega. Kui põrkeid juhtub küllalt sageli, siis neis toimuv kulgliikumise energia dissipatsioon – akumuleeruv soojusenergia – on olnud katalüsaatoriks, mis käivitas tuumareaktsioonid tähtede sisemuses. Nendes vabanev energia muundub täiendavalt soojuseks, andes kiirgusenergiat tähtedele ja Päikesele. Eluprotsessides toimiv keemiline energia on meieni kandunud footonitena meie oma tähelt, Päikeselt – keemiline energia ongi elektronide potentsiaalne ja kineetiline energia, mis stabiilsetes aatomites ja molekulides toimuvate võnkumiste käigus pidevalt ja kadudeta muunduvad teineteiseks. Kui aga juhtub, et mõne juhuslikult väga tugeva põrke tulemusena stabiilne seisund laguneb – kui näiteks elektronide võnkumised võtavad uue tasakaalupunkti kusagil tuumale lähemal – siis osa energiat dissipeerub molekulide kaootiliseks liikumiseks (soojuseks). Vastupidisel juhul – et elektronide keskmine kaugus tuumast suureneks – tuleb selleks kasutada väljastpoolt tulevat energiat – pidevalt saadaval olevat Päikese valguse energiat.

3.6. Kineetilise ja potentsiaalse energia muundumine väikese amplituudiga

Vabal inertsel liikumisel jõuväljades (ilma dissipeerumata) potentsiaalne ja kineetiline energia pidevalt muunduvad teineteiseks, nii et summaarne energia on kogu aeg üks ja seesama:

$$E = E_\mathrm{p} + E_\mathrm{k} = mgh + \frac{mv^2}{2}, \qquad (3.14)$$

kus E_p ja E_k tähistavad vastavalt potentsiaalset ja kineetilist energiat. Näiteks kõrguselt h kukkuva keha kiiruse leiame, teades, et kukkumise lõpuks

$$E_\mathrm{k} = \frac{mv^2}{2} = mgh, \text{ kust } v = \sqrt{2gh}. \qquad (3.15)$$

Üles visatava kivi maksimaalkõrguse võime samuti leida tema algenergia (algkiiruse) kaudu, avaldades h valemist 3.15:

$$h = \frac{v^2}{2g}. \qquad (3.16)$$

Energia muundumise mõistmine on tähtis spordis. Näiteks teivashüppes kasutatakse elastset painduvat teivast. Hoojooksu kineetiline energia muundub hüppe algfaasis teiba painutamisel aatomitevaheliste elastsusjõudude potentsiaalseks energiaks, mis hüppe tõusufaasis muundub sportlase latile tõstmisel tema keha potentsiaalseks energiaks gravitatsiooniväljas. Kui võtame ette arvulise väärtuse, et hoojooksu kiirus on 10 m s^{-1} (100 meetrit 10 sekundiga!), siis valemist 3.16 leiame, et

$$h = \frac{mv^2}{2mg} = \frac{100}{2 \cdot 10} = 5\mathrm{m}.$$

Arvestades, et keha raskuskese on juba hoojooksu ajal umbes 1 m kõrgusel, saab teiba abil raskuskeskme viia kuni 6 meetri kõrgusele, mille lähedal on ka praegune

maailmarekord. Nii et teivashüppe maailmarekordi tõusmist 6,5 meetri kõrgusele ei tasu loota – selleks peaks hoojooksu kiirus ületama sprindi maailmarekordit. Tähtis on ehk ka see, et teivashüppaja mass ei ole oluline, sest osaleb proportsionaalselt nii hoojooksu kineetikas kui ka hüppe staatikas. Lisaeeldusi annab aga hüppaja pikkus, mis töötab raskuskeskme „algkõrgusena", lisandudes hüppe kõrgusele.

Teise näite võib tuua kaugushüppest, kus hoojooksu kiirus määrab kauguse, kuhu üleshüppe ajaga välja jõutakse. Lennuaja määravad tõus ja langus, mis mõlemad kestavad võrdselt

$$t = \sqrt{\frac{2h}{g}} \text{ sekundit.}$$

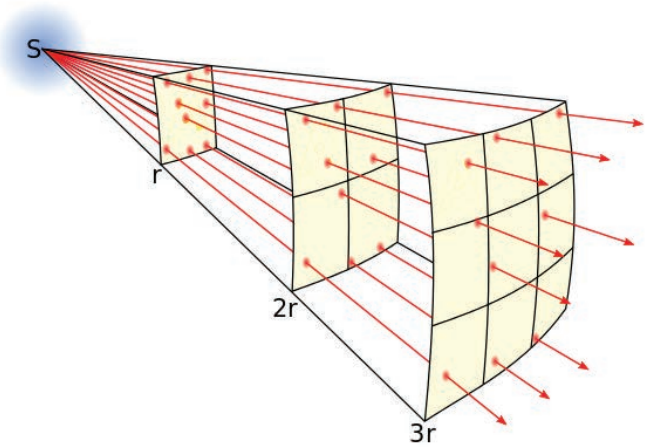
Kui äratõuge viib sportlase 1,5 m kõrgusele, siis on lennuaeg $2 \cdot 0{,}39$ s, mis jooksukiirusel 10 m s^{-1} lennutaks ta 7,8 meetri kaugusele. Kaugushüppes tuleb hüpata võimalikult kõrgemale, seejuures mitte kahandades hoojooksu kiirust. Kõrgushüppes aga – erinevalt teivashüppest – muundub vaid väike osa hoojooksu energiast potentsiaalseks energiaks, sest luud ja lihased ei ole elastsed nagu teivas.

Niisugused ülesanded on lihtsad, kuni üleslennutatud keha kõrgus võrreldes Maa raadiusega muutub sedavõrd vähe, et raskusjõudu saab lugeda konstantseks. Kui aga kaugus muutub suhteliselt palju, näiteks nagu kosmoselendudel või nagu keemilistes reaktsioonides elektroni kaugus tuumast, siis ei tohi välja jõudu enam konstantseks lugeda, vaid töö (energia) arvutamisel tuleb arvestada, et jõud muutub koos kauguse muutumisega.

3.7. Jõuvälja geomeetria: inertne ja külgetõmbav mass

Kuigi me ei tunne veel jõuvälja olemust, mõistame juba Newtonist alates küllalt hästi selle toimimise seaduspära. Näiteks eemaldumisel külgetõmbavast kehast nõrgeneb tõmbejõud mitte pöördvõrdeliselt kauguse suurenemisega, vaid pöördvõrdeliselt kauguse ruuduga. Ruumis üksikuna asetsevat keha ümbritsevat jõuvälja võib ette kujutada nagu mingeid *jõujooni*, mis kiirtena lähtuvad jõudu avaldavast kehast (joonis 3.5). Kujutleme, et mida tugevam külgetõmbaja see keha on, seda rohkem niisuguseid jõujooni temast lähtub. Keha pinnal on need jooned paigutatud väga tihedalt üksteise kõrvale, kehast kaugenedes aga jäävad järjest hõredamaks.

Kujutleme mingit kerakujulist taevakeha, mille tsentrist lähtub kokku m_1 gravitatsioonivälja jõujoont. Kui selle keha enda raadius on R, siis kõik need jooned läbivad keha pinda, moodustades pinnal tiheduse $m_1 / 4\pi R^2$. Keha pinnast eemal, mingi kujutletava ruumilise kera pinnal raadiusega r on joonte tihedus sedavõrd väiksem, kuivõrd suuremale raadiusele vastab suurem kera pind, nii et üldavaldis gravitatsioonivälja tugevuse kohta oleks $m_1 / 4\pi r^2$. Kui sellel kaugusel juhtub asuma mingi teine keha, millest väljub m_2 jõujoont, siis kaugusel r – seega esimese keha asukohas – oleks nende tihedus $m_2 / 4\pi r^2$. Tegelik *jõud kahe tõm-*



Joonis 3.5. Jõuvälja geomeetria. Kujutleme, et mingist allikast S lähtuv väli koosneb jõujoontest, mille tihedus pinna m^2 kohta määrab välja tugevuse. Kui kaugusel r on kera pind $4\pi r^2$, siis kaugusel $2r$ on see neli korda suurem – $4\pi(2r)^2$. Kuna mõlemat kerapinda läbib üks ja seesama hulk jõujooni, siis kaks korda kaugemal on jõujoonte tihedus neli korda väiksem. Tsentraalsümmeetrilise välja tugevus väheneb kauguse ruuduga.

buva keha vahel väljendub nende poolt põhjustatud vastastikuste väljatugevuste korrutisena, seega on seda tugevam, mida tugevam tõmbaja on nii üks kui ka teine keha:

$$f_g = \frac{m_1 m_2}{4\pi r^2} = k_g \frac{m_1 m_2}{r^2}\,. \qquad (3.17)$$

Valemis 3.17 $k_g = 6{,}672 \cdot 10^{-11}$ on *gravitatsioonikonstant*, mis sisaldab nii 1 / 4π kui ka arvulist kordajat, mis annab kokku gravitatsioonijõu väärtuse njuutonites (N), kui massid on antud kilogrammides (kg) ja kaugus meetrites (m). Gravitatsioonijõu seisukohast on kilogramm väga väike mass, mis mõjutaks teist samasugust ühe meetri kauguselt jõuga 6,672 sajamiljardikku njuutonit.

Elektrivälja puhul kehtib seesama loogika:

$$f = k_e \frac{e_1 e_2}{r^2}\,, \qquad (3.18)$$

kus konstant $k_e = 9 \cdot 10^9$ annab jõu väärtuse njuutonites, kui elektrilaenguid e_1 ja e_2 mõõdetakse kulonites (C). Tuleb aga välja, et vastupidiselt massi kilogrammile on kulon defineeritud väga suure elektrilaenguna, mis mõjutaks teist samasugust ühe meetri kauguselt jõuga peaaegu kümme miljardit njuutonit.

Konstantide k_g ja k_e arvväärtustes väljendub sisemine vastuolu ajalooliselt kujunenud mõõtühikute süsteemis. Newtoni teine seadus defineerib jõu ühiku kiirenduse ühiku kaudu, mis sisaldab pikkusemõõtu ja aega (1 N on jõud, mis annab massile 1 kg kiirenduse 1 m s^{-1} s^{-1}), gravitatsiooniseadus aga sisaldab pikkusemõõtu ja massi. Võrdsustades

mõlemad gravitatsioonijõu avaldised keha m_2 jaoks, kui see asub Maa pinnal, saame

$$f_g = gm_2 = k_g \frac{m_1 m_2}{r^2}\ , \qquad (3.19)$$

millest

$$g = k_g \frac{m_1}{r^2} = k_g \frac{M_E}{r_E^2}\ , \qquad (3.20)$$

olles ümber tähistanud $m_1 = M_E$ – Maa mass – ja $r = r_E$ – Maa raadius. Viimase valemi väljakirjutus dimensioonides on

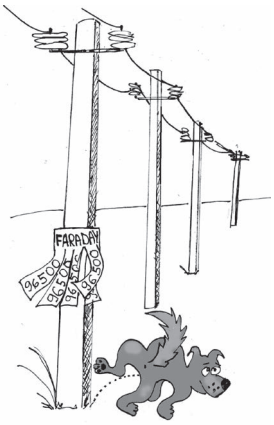
$$\frac{m}{s^2} = k_g \frac{kg}{m^2}\ ,\ \text{millest}\ k_g = \frac{m^3}{kg \cdot s^2}\ .$$

See, et võrduse 3.19 vasakul poolel osalevad ruum (m) ja aeg (s), paremal aga ruum ja mass (kg), viiski Albert Einsteini mõttele, et mass peab olema seotud ruumi ja ajaga. Sellest lihtsast loogikast kasvas välja üldine relatiivsusteooria. Mastaabikonstandi k_g vajadus ei ole üllatav, sest kilogramm valiti üsna juhuslikult 1 liitri vee massi järgi, Maa külgetõmbejõud aga on määratud Maa massiga ja kaalutava keha kaugusega Maa tsentrist. Merepinnal on see kaugus 6369 km, kuid kõrgemale tõustes gravitatsioonijõud kahaneb kauguse ruuduga. Näiteks 6369 km kõrgusel maapinnast oleks kaugus Maa tsentrist kaks korda suurem, keha kaal aga neli korda väiksem kui merepinnal. Kuna suurem osa igapäevapraktikast toimub merepinnast Maa raadiusega võrreldes väga vähe kõrgemal, siis on Maa gravitatsioonivälja tugevus nende tegevuste jaoks enam-vähem konstantne, mistõttu raskuskiirendust on hakatud tähistama *g* (valem 3.20).

Õpikutes antakse Maa raskuskiirendusele *g* eriline tähendus, nagu see põhjustaks kehade kaalu. Kui aga kirjutame, et keha kaal on *f* = *mg*, siis tuleb *g* all siiski mõista gravitatsiooniseadusest tulenevat valemit 3.20, mis põhineb massidel ja nendevahelisel kaugusel (mis Maa pinnal on võrdne kaugusega maakera keskpunktist). Vastasel korral võib jääda vale mulje, nagu keha kaalu põhjuseks oleks raskuskiirendus. *Kiirendus aga ei ole ju põhjus, vaid tagajärg – kaalu põhjus on gravitatsioonivälja tugevus*!

3.8. Elektri mõõtühikud

Vastavalt valemile 3.18 defineeritakse laenguühik *kulon* kui nii suur laeng, mis tõmbab teist samasuurt vastasmärgilist laengut 1 m kauguselt jõuga $9 \cdot 10^9$ N. Ka siin on ühikute süsteemi sisemine loogika paindunud ajaloolise harjumuse alla. Füüsikas varem kasutatud CGSE (sentimeeter-gramm-sekund-laenguühik) süsteemis defineeriti laenguühik loogiliselt, et kaks ühiklaengut tõmbuvad 1 cm kauguselt jõuga 1 *düün* (dn, N analoog CGSE-süsteemis). Meie SI-süsteemi ühik kulon (C, Prantsuse füüsiku Charles-Augustin de Coulomb'i (1736–1806) järgi) võiks sellesama loogika kohaselt olla $\sqrt{10^9}$ korda väiksem, aga ta sündis mitte elektrostaatiliste tõmbejõudude, vaid voolutugevuste magnetvälja uuringutes. Seetõttu on laengu hulk kulon defineeritud voolutugevuse ja aja kaudu: *laeng 1 C on läbinud voolujuhet 1 s jooksul, kui selles voolab vool tugevusega 1 A*.



Faraday arv.

Voolutugevuse ühik on *amper* (A) Prantsuse matemaatiku ja füüsiku André-Marie Ampère'i (1775–1836) järgi. Amper on defineeritud liikuvatele laengutele omase välja, magnetvälja kaudu. *Kui kaks paralleelset juhet asetsevad teineteisest 1 m kaugusel ja neis voolab võrdse tugevusega vool, siis selle voolu tugevus on 1 A, kui juhtmete vaheline magnetvälja jõud on* $2 \cdot 10^{-7}$ *N traatide pikkuse meetri kohta.* Kui laenguid mõõdetakse niimoodi defineeritud kulonites, siis elektrivälja jõud avaldubki ülaltoodud kaliibrimiskonstandi kaudu njuutonites.

Looduses on aga olemas elementaarne laenguühik, mida on eriti otstarbekohane silmas pidada aatomite ja molekulide keemilisi muundumisi analüüsides – see on elektroni laeng e^-. Ühes kulonis sisaldub päris palju elementaarlaenguid: $C = -6{,}2415 \cdot 10^{18}$ e^- ehk $1\ e^- = -1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C (siin on rõhutatud, et elektroni laeng e^- on negatiivne, aga kulonit defineerides arvati, et traadis voolavad positiivsed laengukandjad). Keemias kasutatav osakeste hulga mõõt *mool* on aga veelgi suurem. Moolis on $6{,}0221 \cdot 10^{23}$ elektroni, ehk 96 485 korda rohkem kui kulonis. *Arvu F = 96 485 ehk ligikaudu 96 500 nimetatakse Faraday arvuks*, Inglise füüsiku Michael Faraday (1791–1867) järgi ja see tuleb arvesse võtta kõigis elektrokeemilistes arvutustes, kus laengu hulga mõõtühikuks on mool, mitte kulon. *Faraday arv näitab, mitu korda on moolis rohkem elementaarlaenguid kui kulonis.*

Nii mehaanilise kui ka elektrilise energia aluseks on välja jõu tehtud töö, seetõttu tuleks oodata mõõtühikutes analoogiat. Peamiselt sellepärast, et valemites 3.17 ja 3.18 on mastaabikonstandid k_g ja k_e 20 suurusjärku erinevad, on elektrilaengute liikumise ja neile mõjuva jõu nähtavaks tegemine ja mõõtmine väga keeruline – elektrinähtused toimuvad väga tugeva jõu mõjul väga lühikesel distantsil väga kiiresti. Seetõttu ei ole elektrivälja töö tegemise protsess ajas vaadeldav, vaid elektrivälja toime avaldub peaaegu alati momentselt selle välja *tehtud tööna* – energiana. Näiteks välgulöögi tulemusi võime hinnata selle järgi, kui palju tööd oleks pidanud tegema mehaaniline masin, et sedasama välgust tabatud puud pilbastada. Purustus aga toimus nii kiiresti, et oli võimatu hinnata, kui suure jõu mõjul kui pika tee ja missuguse kiirusega liikusid laengud. Kui Päikeselt saabuv footon tõstab klorofülli molekulis elektroni kõrgemale orbitaalile, siis toimub see momentselt. Kuigi teoreetiliselt oleks võimalik hinnata, kui suur oli molekulis elektroni tõstmiseks vajalik jõud ja kui pikk oli läbitud tee, ei

ole niisugusel tagasiarvutusel praktilist mõtet. Elektromagnetilise välja toime praktiline mõõt seega ei saa olla mõjuv jõud ja laengu poolt läbitud teepikkus, vaid see on otsekohe nende korrutis – tehtud töö.

Võrdleme siis gravitatsiooni- ja elektrivälja poolt tehtud tööd lähemalt. Potentsiaalne energia kujutab endast massi töövõimet seoses tema asendiga gravitatsiooniväljas. Näiteks kui keha massiga 1 kg asub 10 m kõrgusel, siis tõmbab Maa teda jõuga 9,8 N ja kukkudes võib ta teha tööd $10 \cdot 9{,}8 = 98$ J. Asudes kõrgusel 0,102 m = 10,2 cm, oleks 1 kg massiga keha töövõime 1 J. Seda omadust – massiühiku potentsiaalset energiat – võikski kasutada kauguse asemel iseloomustava mõõduna kehade jaoks, mis asuvad gravitatsiooniväljas mitmesuguses asendis teineteise suhtes. Selle asemel, et öelda „keha asetseb 10 m kõrgusel" võiks ka öelda „keha gravitatsioonipotentsiaal on 98 J".

Niikaua kui arvestame kõrguse väikeste muutustega, mille jooksul gravitatsioonijõud ei muutu, on kõrgus ja energia proportsionaalsed. Kõrguse suurenedes aga tõmbejõud väheneb ja sellepärast on kosmoseraketil suurim kütusekulu – seega suurim energia muutus – just stardi esimestel kilomeetritel. Töö, mis tõusu iga meetri kohta tuleb teha 6000 km kõrgusel – Maa tsentrist kaks korda kaugemal – on neli korda väiksem kui maapinnal. Kehadevahelise kauguse suurenedes potentsiaalse energia juurdekasvu kiirus aeglustub kauguse ruuduga – seega 6000 km kõrgusel vastaks energiamuutusele 1 J mitte enam 10,2 cm kõrgust nagu maapinnal, vaid $4 \cdot 10{,}2 = 40{,}8$ cm. Sellest on näha energia kaudu mõtlemise kasulikkus näiteks kosmoseasjanduses – rakette projekteerides on oluline just see, kui palju energiat tuleb neile kaasa panna.

Seesama loogika käib ka elektrilaengute kohta. Aatomis muutub elektroni kaugus tuumast väga laiades piirides. Vastavalt maksab iga kauguseseühik energeetiliselt väga palju, kui elektron liigub tuuma lähedal, kauguse suurenedes pikkuseühiku energeetiline hind aga langeb. Seetõttu ongi praktilisem kõnelda mitte tee pikkusest, vaid laenguühiku liigutamiseks tehtava töö hulgast, võttes potentsiaalse energia ühikuks džauli kuloni kohta. Ühiklaengu potentsiaalset energiat elektriväljas nimetatakse lühendatult ka *potentsiaaliks*.

Elektrilaengu *potentsiaalide vahe* mõõtühikuks on volt (V) Itaalia füüsiku Alessandro Volta (1745–1827) järgi. *Elektriväljas on kahe ruumipunkti potentsiaalide vahe 1 V, kui laengu 1 C viimisel ühest punktist teise tehakse tööd 1 J.* Näiteks võrgupistikus oleva kahe traadi potentsiaalide vahe on Euroopas 220 V. Kui ühest traadist teise voolab vool tugevusega 1 A 1 s jooksul, siis kandub üle 1 C laengut ja see teeb meile kasulikku tööd 220 J (näiteks soojendab pliidiplaati või valgustab tuba). Auto akupatarei klemmidel on potentsiaalide vahe 12 V. Siin teeb ülekantud laenguühik palju vähem tööd kui elektrivõrgus – ainult 12 J C^{-1}. Bensiinimootori süüteküünla elektroodidele rakendatakse potentsiaalide vahe umbes 20 000 V. Kui sädemes läbiks küünalt 1 C,

oleks 20 000 J energiaga pauk kaugele kuulda. Küttesegu süütamiseks aitab aga väga väikese elektrilaengu ülekandmisest, mis tekitab paraja tugevusega sädeme. Juukseid kammides on kuulda kerget särinat ja pimedas näeb isegi sädemeid. Ka siin tekib kammi pindmiste elektronide juuksekarvale ülemineku (või ka vastupidi, juukselt kammile, olenevalt kammi materjalist) tõttu kümnetesse tuhandetesse voltidesse ulatuv potentsiaalide vahe, laengut aga jätkub vaid väikeseks sädemeks. Küll aga võib valemi 3.18 kohaselt mõjuv jõud olla küllaldane näiteks paberitükikese tõstmiseks kammi külge. Need näited rõhutavad, et laengu potentsiaal elektriväljas ehk „pinge", nagu seda sageli kutsutakse, võib muutuda laias ulatuses. Vastava elektrinähtuse – näiteks elektrilöögi või välgulöögi – energeetiline toime sõltub aga ülekantud laengu suurusest korrutatuna ühiklaengu energiaga, teisisõnu korrutatuna potentsiaalide vahega voltides.

Praktilises elus kasutame elektrienergiat iga päev. Seejuures huvitab meid, kui kiiresti saab elektri abil mingi töö tehtud. Öeldakse ju: „Ärge tapke oma naist raskete koduste töödega, las seda teeb parem elekter!" Nõuame, et elekter teeks ajaühikus võimalikult rohkem tööd. Füüsikaline suurus, mida *arvutatakse ajaühikus tehtava tööna, on võimsus*. Võimsuse ühik on *vatt* (W) Šoti leiduri James Watti (1736–1819) nimest. *Seadme võimsus on 1 W, kui töö 1 J tehakse 1 s jooksul.* LED-lambid töötavad mõnevatisel võimsusel, hõõglambid mõnekümnesel, televiisor ja triikraud mõnesaja vatiga. Mootorite võimsus ulatub kümnetesse ja sadadesse kilovattidesse. Inimese metabolismi võimsus puhkeolekus eralduva soojuse järgi on umbes 100 W. Edaspidi näeme, et see tuleneb elektroni kukkumisest umbes 1 V võrra metabolismi keskmisel voolutugevusel 100 A ehk 100 / 96500 = 0,00104 mol s^{-1} ehk umbes 1 mmol s^{-1}. Lühiajaliselt võivad sportlased ületada kilovattidesse ulatuvat võimsust. Näiteks kui 250 kg massiga kang tõuseb 1,5 m kõrgusele 1 s jooksul, arendab tõstja võimsust 9,8 · 250 · 1,5 / 1 = 3675 W.

Ajalooliselt on võimsuse ühikuna kasutatud *hobujõudu* (*horsepower*, hp), mille väärtus on veidi väiksem kui 1 kW (1 hp = 746 W). Kui aga läheb elektri eest maksmiseks, siis mitte võimsuse, vaid ikka selle hulga eest, mida mõõdame kulonites või veel parem – tegelikult tehtud töö eest džaulides. Kodus tarbitud džaulid annavad kokku üllatavalt suure arvu – näiteks 1 kW võimsusega elektripliit muundab tunni jooksul 3 600 000 J elektrienergiat soojuseks. Mugavamate arvude saamiseks on mõistlikum mõõta tööd hoopis võimsuse ja aja *korrutisena* kilovatt-tundides kWh – see tähendab *korrutist, mitme kilovatine võimsus töötas mitme tunni jooksul*. Üks kWh võrdub siis 1000 Js^{-1} · 3600 s= 3 600 000 J, mille eest me maksame üle kümne sendi (selle raamatu kirjutamise ajal). Võrdluseks, kui palgata töömees kümmet tonni kaupa veoauto peale laadima, teeb ta tööd umbes 150 000 J ehk kakskümmend korda vähem. Maksta aga tuleks hoopiski rohkem. Tootmise mehhaniseerimine on ettevõtjale kasulik. Kalliks läheb aga nii-

sugune masin, mis leiab vajaliku kauba laost seitsmendast reast kolmandalt riiulilt, võtab sealt alla, toob auto juurde ja paigutab kindlalt koormasse – nagu seda teeb töömees lihtsa sõnalise korralduse peale.

Keemilises energeetikas huvitab meid, kui suured potentsiaalide vahed on võimalikud aatomis elektroni orbitaalide vahel. Kui elektron tiirleb tuumale väga lähedal, siis sellest eemale, „kõrgemale" tõusmiseks on vaja talle lisada energiat – seega on vaja tõsta tema potentsiaali. Sellele küsimusele hakkamegi vastama, õppides arvutama tööd, mida tehakse, kui laeng liigub üle nii pikkade vahemaade, et mõjuv jõud muutub mitmekordselt. Niimoodi arvutame ühe elektroniga tehtava töö hüppel ühelt orbitaalilt teisele. Potentsiaalide vahe leidmiseks voltides tuleb ühe elektroni töö korrutada elektronide arvuga kulonis. Et keemias kasutatakse kuloni asemel laengu hulga mõõduna mooli, siis mooli energia leidmiseks tuleb kuloni energia korrutada veel Faraday arvuga.

3.9. Töö arvutamine muutuva väljatugevuse korral

Valemi $A = fs$ järgi on tööd lihtne arvutada, kui s kasvab, f aga püsib konstantne. Olukord muutub keeruliseks, kui s kasvades f väheneb, näiteks pöördvõrdeliselt s^2-ga, nagu see juhtub elektroni kaugenedes aatomituumast (lõik 3.7). Kuna jõud on tugevasti kaugusest sõltuv, tuleb potentsiaalse energia (elektroni liigutamiseks tehtava töö) leidmiseks rakendada integreerimist (lõik 2.6). Kujutleme esialgu, et liigutame laengut väga lühikese vahemiku võrra, mille kestel võib jõudu konstantseks lugeda. Sel lõigul tehtud väikene tööhulk dA on

$$dA = fdr = k_g \frac{e_1 e_2}{r^2}\, dr, \tag{3.21}$$

kus liikumise teepikkust tähistame nüüd raadiuse (kaugus tsentrist) muutusena dr. Kui laeng liigub üle pikema tee raadiuselt r_1 raadiusele r_2, peame üliväikestel dr lõikudel tehtud töö kokku liitma, arvestades, et igal lõigul on jõu suurus erinev. See tähendab funktsiooni $1 / r^2 = r^{-2}$ integreerimist rajades r_1 kuni r_2:

$$A = \int_{r1}^{r2} dA = \int_{r1}^{r2} k_e \frac{e_1 e_2}{r^2}\, dr = k_e e_1 e_2 \int_{r1}^{r2} \frac{dr}{r^2} =$$

$$= -\, k_e e_1 e_2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) = k_e e_1 e_2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right). \tag{3.22}$$

Raadiusest mittesõltuvad konstandid $k_e e_1 e_2$ tõime integraali alt ette kordajaks. Kindlate *rajade* r_1 ja r_2 vahelise määratud integraali leidsime, lahutades määramata integraali väärtusest ülemisel rajal selle väärtuse alumisel rajal. Määramata integraal funktsioonist r^{-2} aga on $-r^{-1}$ (valem 2.22).

Valem 3.22 näitab, et tsentraalsümmeetrilises elektriväljas liikudes muutub laengu potentsiaalne energia pöördvõrdeliselt kaugusega tsentrist. Kui laengut liigutada tsentrist eemale, siis $r_2 > r_1$ ja negatiivne liige on väiksem kui positiivne, seega potentsiaalne energia kasvab – selleks tuleb teha välist tööd. Kui laeng liigub

tsentrile lähemale, siis potentsiaalne energia kahaneb – see toimub iseenesest ja energiast tuleb vabaneda.

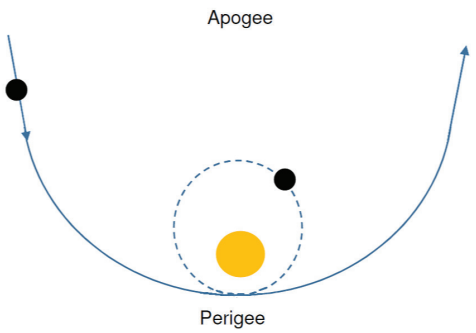
Potentsiaalse energia nullnivoo on kokkuleppeline. Näiteks Maa pinnal toimuvate protsesside jaoks võetakse nullnivooks maapinna (merepinna) tase. Aatomis aga niisugust selgelt määratud lähtepinda ei ole. Samuti ei oleks mõtet võtta nullnivooks $r = 0$, sest sellelt nivoolt tõusmiseks tuleks igal juhul lõpmata palju tööd teha: alguses, kui $r = 0$, on tõmbejõud lõpmata suur. Seega jääb loogiliselt ainuvõimalikuks nulliks nivoo, kus laengud asetsevad teineteisest lõpmatu kaugel. Teineteisele lähenedes aga laengute potentsiaalne energia kahaneb – seega muutub negatiivseks – ja läheneb miinus lõpmatusele, kui laengud peaksid kohtuma. Selles füüsikute kasutatavas skaalas on tuuma poolt ligitõmmatava elektroni potentsiaalse energia väärtused negatiivsed – seda madalamad (suuremalt negatiivsemad), mida lähemale tuumale elektron langeb.

Niisugune potentsiaalse energia nullnivoo määratlus, mis on hea elektronide ja tuumade vahelise mõju kirjeldamiseks aatomites, on erinev igapäevakogemusest gravitatsioonivälja energiaga, kus nulliks loeme seisundi maapinnal ja energia loeme positiivselt kasvavaks, kui keha maapinnast kaugeneb. Ka praktilises keemias ei ole nullnivooks võetud aatomi ioniseeritud seisundit, kus elektron on aatomist eraldatud, sest niisugust olekut on praktiliselt raske tekitada ja hoida, vaid nulliks loetakse elektronide energiatase – mida keemias nimetatakse *redoks-potentsiaaliks* – vesiniku molekulis H_2. Ainete redokspotentsiaal määrab nende võime elektroni teistele ainetele ära anda või neilt vastu võtta. Redokspotentsiaali mõõdetakse nn vesinikelektroodiga, mille väljundpinge deklareeritakse nulliks vesinikus kindlates reaktsioonitingimustes (tegelikult 4,44 V 25 °C juures).

Kui valemis 3.22 lasta elektron tuuma poole langema lõpmata kaugelt (ioniseeritud seisundist, kus $r_1 = \infty$), siis tema potentsiaalne energia on alguses null ja kahaneb lõpuks väärtuseni

$$E_p(r_2) = -\frac{k_e e_1 e_2}{r_2}. \qquad (3.23)$$

Kuna energia ei saa kuhugi kaduda, siis muundub potentsiaalne energia elektroni liikumise kineetiliseks energiaks: lähenedes tuuma suunas, elektron liigub kiirenevalt, nii nagu näiteks komeet, mille liikumine kiireneb lähenedes Päikesele kaugelt



Joonis 3.6. Komeedi orbiit. Potentsiaalse ja kineetilise energia omavaheline muundumine viib selleni, et kaks omavahel väljaga seotud keha ei saa oma orbiite muuta muidu, kui energiat ära andes või juurde saades (punktiiriga tähistatud orbiit ei saa spontaanselt tekkida). Kosmilisi liikumisi saab muuta ainult kokkupõrge.

maailmaruumist. Teame aga, et komeet ei saa stabiliseeruda tiirlema väikeplaneedi või asteroidina Päikese ümber, vaid kaugeneb ikka ja jälle sinnasamma, kust ta oma rännakut alustas.

Põhjuseks on see, et tõmbuvate kehade teineteisele lähenedes muundub kogu potentsiaalse energia kahanemine kineetilise energia kasvuks. Kiirus kasvab nii suureks, et stabiliseerumine teineteise lähedale osutub võimatuks. Liikumine jätkub ellipsikujulise trajektoori pideva kordumisena, mille perigees (omavahelises lähimas asendis) on potentsiaalne energia miinimumis, kineetiline aga maksimumis ning apogees (kaugeimas asendis), vastupidi, potentsiaalne energia suurim, liikumise kiirus aga kõige väiksem. Niisugune ongi tüüpiline kosmiline liikumine – masside pidev kukkumine üksteise suunas, enamikul juhtudest aga lõpuks ikka veidi mööda, nii et kokkupõrget ei toimu.

Planeedid aga tiirlevad stabiilselt igaüks omal kaugusel ja üsna ringikujulistel orbiitidel. Kuidas nad niisugustele orbiitidele stabiliseeruda said? Näeme, et lihtsast Newtoni mehaanikast saab teha üsna kaugeleulatuvaid kosmoloogilisi järeldusi: võimalik viis niisuguse planeedisüsteemi tekkimiseks oli see, et planeedid moodustusid suurest kosmilise tolmu pilvest koos Päikese tekkimisega. Kosmilises ruumis juhuslikult jaotunud kehad jäävadki juhuslikult jaotunuks, pidevalt üksteise suhtes väga piklikel orbiitidel võnkudes, nii nagu komeedid Päikese suhtes. Ainult põrge, milles osa energiat hajub soojuseks, saab muuta kosmilisi liikumisi.

Kuigi aatomite jaoks kehtib kvantmehaanika, saab planetaarse analoogiaga siiski palju mõista, sest ülejäänus kvantmehaanika läheneb Newtoni mehaanikale, välja arvatud energia kvantiseeritus – tingimus, et elektronil saavad olla vaid kindlad energiaväärtused. Enne kui süveneme kvantmehaanikasse, vaatleme siiski elektroni „tiirlemist" orbiidil Newtoni mehaanika seisukohast. Püüame mõista, miks elektron siiski püsib mingil kaugusel tuumast ega lange sellesse – see on samaväärne mõistmisega, miks planeedid püsivad teatud kaugusel Päikesest.

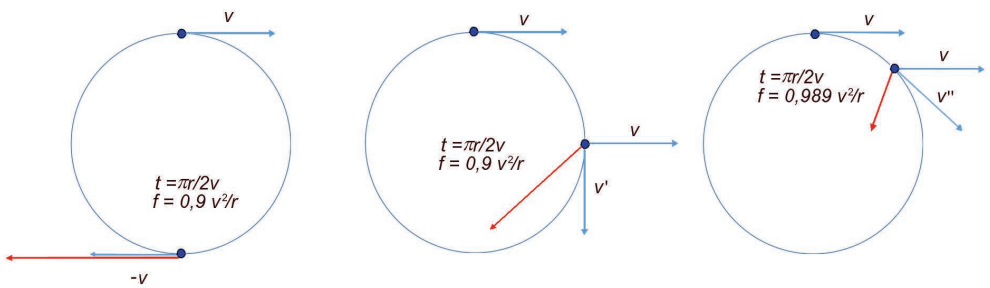
3.10. Jõud ringjoonelisel tiirlemisel: elektroni kineetiline energia

Elektron ei lange tuumale, vaid tiirleb mingil kaugusel ümber tuuma. Põhjust, miks niisugune seisund on stabiilne, võib mõista nii, et tiirlemisel tekkiv tuumast eemale suunatud inertsijõud tasakaalustab tuuma elektrilise külgetõmbejõu. Sel juhul on tiirlemise raadius määratud tingimusega, missugusel raadiuse väärtusel elektriline tõmbejõud võrdub inertsiaalse kesktõukejõuga. Kesktõukejõu olemust ei ole kerge mõista, kuigi teame väga hästi, et lingu keerutades tõmbab kivi nööri tugevasti pingule. *Kesktõukejõud* ehk *tsentrifugaaljõu*d on Newtoni kolmandast seadusest tulenev *vastumõju kesktõmbejõule* ehk *tsentripetaaljõule*, mis just põhjustabki keha ringikujulist liikumist. Selleks, et keha liiguks ring-

joont mööda, peab pidevalt mõjuma trajektooriga ristisuunaline tsentri poole suunatud jõud, mis painutab sirgjoonelise liikumise kõverjooneliseks. Aatomis on selleks tuuma poolt elektronile avalduv elektriline külgetõmme. Selle vastumõjul tirib elektron tuuma enda poole – seega raadiust mööda keskmest välja. Kui mõistame, kuidas tuuma tõmbejõud painutab elektroni trajektoori, siis olemegi mõistnud ka seda inertsijõudu, mis elektroni liikumisel tasakaalustub tuuma elektrilise tõmbejõuga.

Niisuguse pidevalt liikumisega risti toimiva tsentripetaaljõu mõju arvutamine on geomeetria tõttu üsna keeruline. Teeme selle näitena siiski läbi, harjutamaks lugejat mõtteviisiga, et *kiirust kui kindlat suunda omavat suurust – vektorit – saab alati kujutleda kahe (või kolme) omavahel risti suunatud komponendi summana*. Kui kiirus muudab oma suunda veidi, siis saab seda kujutleda nii, et suhteliselt palju muutus see tema komponentidest, mis asetses täpselt mõjuva jõu suunas, samal ajal kui ülejäänud komponendid ei muutunud. Kasutame seda tuletuskäiku ühtlasi näitena füüsikalises mõtlemises sageli kasutatava sammsammulise lähenemise ehk *iteratiivse* loogika kohta – arvutame tsentripetaaljõu täpse väärtuse kui piirjuhu, vähendades vaadeldava kaare pikkust, üle mille jõu mõju keskmistatakse.

Alustame kõige lihtsamast tähelepanekust, et pool ringi läbinult on tiirleva keha kiirus muutunud esialgsele vastupidiseks, kuigi arvuliselt ikka võrdseks. Kujutleme, et keha liigub kiirusega v ringil raadiusega r ja poole perioodi järel (ajal, mil keha on ringi diametraalselt vastasküljel) on kiirus muutunud vastassuunaliseks. Kui suur oleks keskmine jõud, mis pidevalt mõjudes põhjustaks kiiruse niisuguse muutumise? Poolringi pikkus on πr, selle läbimiseks kulus aeg $t = \pi r / v$. Selle ajaga keha kiirus muutus $2v$ võrra (väärtuselt v väärtusele $-v$), seega kiirendus oli $a = 2v / t = 2v^2 / \pi r \approx 0{,}636v^2 / r$. Jõud, mis põhjustas niisuguse kiirenduse, oli $f = ma = 0{,}636mv^2 / r$. Niimoodi saadud väärtus on ilmselt alahinnatud, sest eeldasime, et kiiruse suunda vastupidiseks muutev jõud mõjub ühtlaselt



Joonis 3.7. Kesktõmbejõu valemi *iteratiivne* tuletamine. Arvutame, kui suur peaks olema jõud (punane nool), mis muudab liikumise suuna v vastupidiseks poole perioodi pärast, ristisuunaliseks veerandi perioodi pärast ja nõnda edasi ikka väiksemat ringiosa läbides.

kogu poolperioodi jooksul. Tegelikult ju mõjub sellesuunaline jõud peamiselt poolringi keskosas (joonis 3.7). Poolringi ülaosas tõmmatakse keha allapoole, alumises osas aga ülespoole.

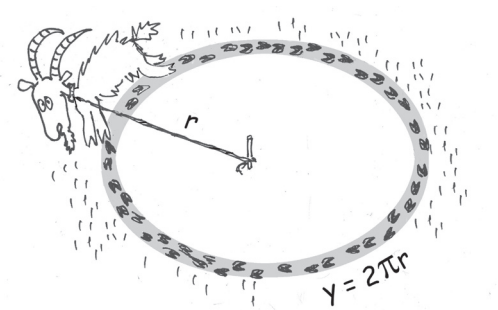
Täpsemaks käsitluseks vaatleme keha kiiruse muutumist veerandi perioodi jooksul. Veerandperioodi alguses liikus keha kiirusega v paremale, selle lõpus aga kiirusega v ülalt alla. Niisuguse muutuse saavutamiseks tuli rakendada vasakule suunatud jõudu, mis *nullis esialgse paremale suunatud kiiruse v, samal ajal tekitades uue, ülalt alla suunatud komponendi suurusega v.* Komponentide geomeetriast näeme, et niisugune jõud pidi olema suunatud kaldu paremalt vasemale. Tema kaks täisnurga all suunatud komponenti kumbki põhjustasid kiiruse muutuse v võrra, üldine jõu poolt põhjustatud kiiruse muutus avaldub ruudu diagonaalina

$$\Delta v = \sqrt{v^2 + v^2} = v\sqrt{2},$$

mis toimus aja $\Delta t = \frac{\pi r}{2v}$ jooksul.

Siit kiirendus $a = \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{2\sqrt{2}\,v^2}{\pi r}$

ja jõud $f = ma = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \cdot \frac{mv^2}{r} \approx 0{,}9\,\frac{mv^2}{r}$.



Nagu näeme, annab üle lühema kaare keskmistamine ühele lähedasema väärtusega kordaja. Kui sedasama loogikat rakendada üle 30-kraadise ringikaare, saame kiiruse muutuse allapoole suunatud komponendiks $v \cdot \sin 30° = 0{,}5v$, tagasisuunaliseks komponendiks $v \cdot (1 - \cos 30°) \approx 0{,}134v$, ruutjuur nende ruutude summast annab aga kiiruse muutuseks $0{,}518v$. Aeg, mille jooksul see toimus, on kuuendik poolperioodist: $\Delta t = \pi r / 6v$. Vastav kesktõmbejõu väärtus on

$$f = ma = \frac{6 \cdot 0{,}518}{\pi} \cdot \frac{mv^2}{r} \approx 0{,}989\,\frac{mv^2}{r}.$$

Niisugune iteratiivne lähenemine selgitab, et ringikujulist liikumist tekitav jõud peab olema võrdeline keha massiga ja joonkiiruse ruuduga ning pöördvõrdeline raadiusega. Jõu mõju keskmistavat kaart lühendades läheneb valemi ees olev arvuline kordaja ühele, nii et korrektne valem kesktõmbejõu jaoks, mis põhjustab keha – meie ülesandes siis elektroni – ringikujulise liikumise, on järgmine:

$$f = \frac{m_e v^2}{r} = \frac{k_e e_e e_p}{r^2}. \qquad (3.24)$$

Valemisse 3.24 oleme sisse kirjutanud ka aatomis toimiva jõudude võrdsuse tingimuse: *kesktõukejõud, arvutatuna tiirleva keha massi ja kiirenduse kaudu, võrdub kesktõmbejõuga, mis tuleneb elektrivälja geomeetriast.* Valemi parem pool on elektrostaatilise tõmbejõu valem, milles e_e on elektroni ja e_p prootoni laeng. Oma sisult ütleb võrrand 3.24 ringjoonelise liikumise kohta sedasama, mis võrrand 3.19

sirgjoonelise liikumise kohta: jõud avaldub massi ja kiirenduse korrutisena.

Korrutades mõlemaid pooli r-ga ja jagades 2-ga, saab eelmisest valemist leida elektroni kineetilise energia tiirlemisel kaugusel r tuumast:

$$E_k = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{k_e e^2}{2r}. \qquad (3.25)$$

Ümber tuuma tiirleva elektroni kineetiline energia on loomulikult positiivne (negatiivset massi ei tunta, kiiruse ruut aga on alati positiivne). Tiirlemise kineetiline energia kasvab, kui elektron läheneb tuumale (r kahaneb), olles pöördvõrdeline kaugusega. Kuna energia on võrdeline kiiruse ruuduga, siis tiirlemise joonkiirus suureneb ruutjuurega raadiuse pöördväärtusest. Stabiilseks tiirlemiseks tuumale lähemal peab suurenema tiirlemissagedus – nii sellepärast, et orbiit on lühem, kui ka sellepärast et joonkiirus on suurem.

Tuletame meelde, et elektroni lähenedes tuumale potentsiaalne energia kahaneb (selle negatiivne väärtus suureneb) pöördvõrdeliselt kaugusega (valem 3.23). Stabiilse seisundi saavutamiseks uuel, tuumale lähemal orbiidil peab küll suurenema kineetiline energia, *aga täpselt poole vähem, kui kahaneb potentsiaalne energia* (valem 3. 25). Seega, elektroni stabiilse asendi muutumisel aatomis tema summaarne energia muutub:

$$E_k + E_p = -\frac{k_e e^2}{r} + \frac{k_e e^2}{2r} = -\frac{k_e e^2}{2r}. \qquad (3.26)$$

Elektroni summaarne energia kahaneb, kui elektron asub tiirlema orbiidile, mis on tuumale lähemal, ja kasvab, kui elektron asub tiirlema tuumast kaugemal asuvale orbiidile. Selles seisnebki *aatomite ja molekulide keemilise energia põhiolemus*. Kuigi varsti näeme, et elektron ei tiirle *orbiidil*, vaid lainetab tuuma ümber kvantmehaanika seadustega määratud *orbitaalil*, ei muuda see kineetilise ja potentsiaalse energia suhet. Isegi kui keeruliste molekulide ja paljuelektroniliste aatomite puhul on raske määrata, täpselt kuidas ja missuguste orbitaalide kuju muutub, toimuvad muutused peamiselt ikkagi kõige kaugemate, välise kihi elektronidega, mis keemiliste ümberkorralduste tagajärjel nihkuvad molekulis osalevate aatomite tuumadest kokkuvõttes kaugemale või neile lähemale. Elektronkatte väliskihi elektron võib langeda tuumale lähemal asuvale orbitaalile, kui avaneb võimalus ülearusest energiast vabaneda, või hüpata kõrgemale vabale orbitaalile, kui molekul saab energiat juurde kas tugeva soojendamise, põrkelöögi või elektromagnetilise (valgus)kiirguse kvandi neeldumisel. Seejuures ei ole välistatud, et koos energiahüppega vahetab elektron ka peremees-aatomit – näiteks kui kvantmehaaniliselt võimalik orbitaal juhtub olema vaba mitte sellessamas, vaid teises lähedal asuvas molekulis. Elektroni ülehüppe tulemusena tekib keemiliselt uus aine – toimub keemiline reaktsioon.

Ained, mille molekulides elektronid tiirlevad/lainetavad tuumadest kaugemal, on energiarikkamad ja võivad energiat vabastada, kui keemilise reaktsiooni käigus toimuvad muutused võimaldavad

elektronidel tuumadele lähemale asuda. Bioloogiliste protsesside energeetika toimibki nendel alustel: fotosünteesis tõstetakse elektron footoni energia abil kõrgemale energianivoole – tuumast kaugemale orbiidile – ja metabolismi käigus see läheneb tuumale, vabastades footoni poolt talle juurde antud energia ja sellega toetades eluprotsesse. Kuigi keerukates molekulides – nagu seda on näiteks klorofüll – on keeruline määratleda elektronide tõmbekeskuse asukohta, vaadeldakse klorofülli lapiku molekuli elektronpilve ikkagi võnkuvana kahes ristisuunas – mis on samaväärne ellipsikujulise tiirlemisorbiidiga.

Nüüd oleme võimelised vastama ka eespool esitatud küsimusele – mitu volti on elektroni potentsiaalide vahe, tiireldes erineva raadiusega orbiitidel? Kõigepealt oskame nüüd arvutada potentsiaali staatilises elektriväljas sõltuvalt kaugusest tõmbuvate laengute vahel, aga lisaks võtame ka arvesse, et kuigi kauguse vähenemisel potentsiaalne energia kahaneb, peab pool sellest kahanemisest muunduma kineetiliseks energiaks – selleks, et aatom säilitaks stabiilsuse. Soojuseks muundub või valguskvandi kiirgumise teel eemaldub vaid pool potentsiaalse energia muutusest.

Valemist 3.26 leiame ühe elektroni energia sõltuvalt orbiidi raadiusest. Et diameeter annab parema ettekujutuse sellest, kuhu niisugune aatom või molekul ära mahuks, siis teeme asenduse $2r = d$. Et leida orbiitide potentsiaalide vahet voltides, peame ühe elektroni energia asemel arvutama kulonis sisalduvate elektronide koguenergia, kusjuures elektronide arv kulonis on $1 / e^-$ – pidades silmas, et elektroni laeng on valemis 3.26 antud kulonites. See tehe lihtsustab valemit veelgi, nii et kokkuvõttes avaldub orbiidi potentsiaal voltides järgmiselt:

$$U = -\frac{k_e e}{d}\ \mathrm{V} \qquad (3.27)$$

Arvutustes kasutame väärtusi k_e = 8,988 · 10^9, e = 1,602 · 10^{-19} C, diameetri d paneme valemisse meetrites, olles selle väärtuse leidnud aatomite tüüpilise mõõdu kaudu, mis antakse kas ongströmides (1 Å = 10^{-10} m = 0,1 nm) või viimasel ajal sagedamini pikomeetrites, pm = 10^{-12} m. Ongströmides mõõdetuna on vesiniku aatomi madalaima energiaga orbiidi diameeter 1,07 Å = 1,07 · 10^{-10} m. Sel diameetril on vesiniku aatomi põhiorbiidi potentsiaal lõpmatuse suhtes –13,5 V. See on vesiniku aatomi ionisatsioonipotentsiaal – energia, mis on vajalik elektroni eemaldamiseks lõpmatusse kõige madalamalt orbiidilt. Vahepealsed potentsiaalid aga muutuvad järgmiselt:

Diameeter (Å)	1,07	2	5	6	8	10
Potentsiaal (V)	–13,5	–7,1	–2,9	–2,4	–1,8	–1,4

Nagu näeme, on aatomaarsete orbiitide potentsiaalide vahed mõne voldi suurusjärgus. Sellega vastavuses on ka galvaanielementide elektroodidel potentsiaalide vahe 1,5 V, pliiakul 2 V.

Peatükis 5 näeme, et fotosünteesi tähtsaimas pigmendis, klorofüllis neeldub punane valgus lainepikkusega 680 nm, mille footoni energiale vastab potentsiaalide vahe 1,8 V. Kuigi klorofüll on keeruline molekul, leiame siiski, et ekvivalentne atomaarne orbiit, mille potentsiaalivahe lõpmatusega oleks 1,8 V, omab diameetrit 8 Å. Oletades klorofülli molekuli võimalikuks suuruseks *ergastatud olekus* 25 Å, saame põhiseisundi mõõduks 6 Å; võttes ergastatud diameetriks 13,5, kahaneb põhiseisund 5 Å mõõtu. Nende orbiitide potentsiaalide vahe on mõlemal juhul 1,8 V. Kuigi idealiseeritud, on põhiseisundi diameeter siiski lähedane klorofülli molekuli tegelikule mõõdule ja suurem ergastatud diameeter klorofülli molekulide omavahelisele kaugusele fotosüsteemi antennis.

Aatomite puhul kasutatakse veel energia (töö) ühikut elektronvolt. *Elektronvolt on töö, mida tuleb teha, et viia* üks elektron ühe voldi võrra negatiivsemale potentsiaalile: $1\ \mathrm{eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J, sest $1\ \mathrm{e^-} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C. Elektronide potentsiaalist rääkides ei tohi kunagi unustada, et elektroni laeng on negatiivne. Liigutades elektroni positiivse laengu (prootoni) suunas, tema potentsiaalne energia kahaneb, sest tegu on liikumisega tõmbejõu suunas.

Võrrandi 3.26 järgi vabaneb energiat seda rohkem, mida tihedamalt laengud või massid kokku tõmbuvad. Kas aga elektronid tõesti saavad tiirelda ümber tuuma igasugustel kaugustel? Kui see nii oleks, võiks ju vabastada väga suuri keemilise siseenegia koguseid, konstrueerides molekule, milles elektronid saaksid asuda tuumale väga-väga lähedal (lastes raadiuse peaaegu nulli minna). Tõepoolest, klassikaline füüsika seda lubaks, kuid tegelikkuses seda millegipärast ei juhtu. Siin tulevadki sisse kvantmehaanilised piirangud, mis klassikalise füüsika abil ei seletu. Selgub, et suure kiirusega liikuvad väga väikese massiga osakesed käituvad rohkem lainetusena kui massipunktina. Ja elektroni mass ongi väike, liikumise kiirus tuuma ümber aga on üsnagi suur. Näiteks võib arvutada, et 0,5 Å ($5 \cdot 10^{-11}$ m) kaugusel tuumast (see ongi kvantmehaaniliselt väikseim võimalik kaugus vesiniku aatomis) on elektroni liikumise kiirus 7,5% valguse kiirusest. Seega, kvantmehaaniliselt elektroni kui tuuma ümber tiirleva massipunktikese asukohta igal ajahetkel ei olegi tegelikult olemas, vaid selle asemel võnkleb aatomis mingi *tõenäosustihedus – millise asukoha ümbruses võiks elektroni leida suurema tõenäosusega.*

Kuigi edaspidi vaatleme elektroni kui mateeria lainetust, jäävad planetaarse aatomimudeli diameetri ja elektroni energia klassikalise mehaanika alusel arvutatud väärtused meile väärtuslikeks pidepunktideks, näitamaks kuhu projitseeruks planetaarse mudeli elektroni *orbiit* kvantmehaanilise mudeli *orbitaali* tõenäosustiheduse pilves.

3.11. Kosmiline energia

Valemi 3.26 sisu on palju laiem kui keemiline – see võrrand kujutab endast

Universumi ühe kõige tähtsama seose mõistmist. Hajali asuvad omavahel tõmbuvad elementaarosakesed saavad koguneda tihedamateks kehadeks – nagu seda on aatomid, molekulid, tolm, tähed ja galaktikad – vaid energiat eemaldades, kuid seejuures *ilma seda kandvat massi või laengut kaasa viimata*. Selleks energiat kandvaks mateeria vormiks on elektromagnetiline kiirgus (lõik 2.9). Sellepärast tähed säravadki.

Selgitades elektripotentsiaali mõistet, alustasime gravitatsiooni analoogiast, defineerides ühiku, mille puhul massiühiku 1 kg üleviimiseks ühest punktist teise tuleb teha tööd 1 J – seega on gravitatsioonipotentsiaali ühiku dimensioon J kg^{-1}. Elektrivälja potentsiaali ühik sai nimeks volt, kuid gravitatsioonivälja potentsiaali ühikule nime antud ei ole, kuigi ta oleks seda väärt (miks mitte näiteks galilei, G?). Maapinnal vastas niisugusele ühikule kõrguste vahe 10,2 cm. Kui valemisse 3.26 asetada laengute asemel massid ja kasutada jõu määramiseks gravitatsioonikonstanti, saame arvutada kosmoselaevade konstruktoritele väga vajaliku parameetri – kui palju energiat tuleks kulutada, et 1 kg saata Maa külgetõmbejõu ulatusest välja. Selgub, et see on väga suur energiahulk – 60 miljonit J kg^{-1} ehk 60 MJ kg^{-1}. Aga olles seda teinud, asub meie kosmoselaev ikkagi veel Päikese külgetõmbejõu mõjusfääris. Päikese planeedisüsteemist väljumiseks tuleks kulutada veel lisaks 900 MJ kg^{-1}. Ja siis saab meie laevukene olema Linnutee galaktikas tiirlevate tähtede vahel. Utoopiline soov ka Linnutee galaktikast väljuda läheks maksma veel 130 000 MJ kg^{-1}. Kosmilistel kaugustel on gravitatsiooni jõud nõrk, aga kaugused on kujuteldamatult suured, nii et jõu ja teepikkuse korrutis kujuneb ikkagi hiigelsuureks. Seriaalide „Star Trek" ja „Star Wars" sündmused oleksid võimalikud vaid gravitatsiooni ja inertsi ignoreerides, mis tähendaks energia jäävuse seaduse eitamist. Õppida saab – ja Einstein õppiski – sellest näitest seda, et Newtoni esimesele seadusele vastavat ühtlast ja sirgjoonelist liikumist, kus kehale ei mõju mingit jõudu, ei saa isegi kosmoses ette kujutada.

Energia jäävuse seadus on looduse üks põhiseadusi, mille toimimise näitena vaatlesime kineetilise ja potentsiaalse energia omavahelist muundumist. Ka elektroni energia selle aatomis tiireldes koosneb potentsiaalsest ja kineetilisest komponendist. Nägime, et elektroni stabiilne seisund võib kujuneda erinevatel kaugustel tuumast niimoodi, et tuumale lähemal potentsiaalne energia kahaneb ja kineetiline suureneb, aga ainult poole võrra sellest, mis potentsiaalne energia kahanes. Seega, aatomi elektronkatte struktuur ei saa muutuda, ilma et seejuures muutuks ka elektronkatte summaarne energia. Keemilise struktuuri muutudes peab aatom kas energiast vabanema või seda juurde saama, olenevalt sellest, kas elektronkate tiheneb tuuma suunas või hõreneb aatomi välismõõdu suurenedes. Kui aatomid on hulgakesi üksteisele väga lähedal, nagu näiteks tahkes kehas või vedelikus, siis üks sagedasemaid viise ülearusest energiast vabanemiseks on selle üleminek

aatomi kulgliikumise kineetiliseks energiaks, mis põrgetel paljude aatomite vahel jagunedes tähendab keha temperatuuri üldist tõusu. Hõredas gaasis aatomid põrkuvad harva ja elektronkatte tihenemisel üle jääv energia peab eemalduma ilma seda kandva kehata, elektromagnetilise kiirguse ehk footonite energiana. Footon on energiakandjaks kõikjal, kus selleks ei saa olla liikuv massiga keha, eriti aga suurte kauguste läbimisel kosmoses.

Oleme juba korduvalt kasutanud analoogiat elektrivälja ja gravitatsioonivälja vahel. Kosmoses esinevad orbitaalsed süsteemid, milles kehad tiirlevad üksteise ümber gravitatsioonivälja tõmbejõul, on saanud tekkida ainult eeldusel, et mingite massiosakeste omavahelisel lähenemisel osa energiat eemaldub. Ainult sel juhul jäävad lähenenud kehad üksteise massikeskme ümber tiirlema. Energia säilides aga eemalduksid nad uuesti sinnasamma, kust lähenemine algas. Suurte masside kineetilise energia vähenemine saab toimuda ainult mitte-elastsetel põrgetel. Kosmoses kulgevate masside omavaheline kohtumine on küll harv juhus, kuid aja jooksul on see ikkagi toimunud, mille tulemusena on välja kujunenud galaktikad, tähed, planeedisüsteemid. Kokkuvõttes tähendab mitte-elastne põrge seda, et osakestevaheline kaugus jääb väiksemaks ja nende tihenemisel uude struktuuri osa energiat eemaldub.

Masside põrkudes toimub peamiselt soojenemine, st kehi moodustavate aatomite või molekulide kineetilise energia suurenemine. Kosmilise kiiruse energia ümberjagunemisel aatomite liikumiseks tekkiv temperatuuri tõus on aga väga suur – lausa nii suur, et see energia ei jäägi aatomitele pidama, vaid lahkub kosmosesse – footonitena. Tekivad valgust kiirgavad tähed. Päike on meile lähim täht, millelt kiirguvad footonid kannavad meieni väikese osakese sellest energiast, mida algul kandsid need kosmilise tolmu osakesed, mis põrkudes tihenesid täheks (kui tähe temperatuur tõuseb juba miljonite kraadideni, siis liitub esialgsele gravitatsioonivälja energiale veel aatomituumade sisestruktuuri muutusena vabanev energia – tuumareaktsioonide energia). Kogu see energia saab tähelt eemalduda vaid erilise energialiigina – footonitena. Kosmos on täis footoneid, mis sündisid kuumadel tähtedel laengut kandvate osakeste järskudes põrgetes ja millest igaüks kannab osakest põrke energiast. Oma teel mõne aatomiga kohtudes võib footoni energia uuesti üle kanduda aatomi elektroni energiaks. Ja kui see juhtub planeedil, millel on eluks sobilikud tingimused, siis toetab see energia elutegevust.

Footon kui energia kandja on tänapäeval veel raskesti mõistetav, sest selle olemuses kohtuvad inimmõistmise piirialad – elektrodünaamika, kvantmehaanika ja relatiivsusteooria. Füüsikute hulgas on isegi levinud arvamus, et footoni olemus on nii vastuoluline, et temast ei olegi võimalik „aru saada“ selle sõna tavalises tähenduses, milleks oleks mingi mõttelise pildi kujundamine. Ühe pildi me siiski kujundasime, kujutades footonit elektromagnetiliste lainete paketina, mis – vähemalt matemaatiliselt –

võiks tekkida elektromagnetilise energiaportsjoni ühekordsel järsul kiirgumisel (lõik 2.10.2).

3.12. Mateeria lainelised omadused: vesiniku aatomi energianivood

Iga keemilise elemendi aatomeid iseloomustab nende spetsiifiline kiirgumise/neeldumise spekter. Näiteks kui hõredalt asetsevaid (gaasilisi) aatomeid pommitada väliste elektronidega, hakkavad nad põrkuvate elektronide toimel valgust kiirgama. Sel põhimõttel valgustavad näiteks reklaamides kasutatavad „neoontorud", aga valguse värvus oleneb täitegaasist. Kuigi pommitavad elektronid on tavaliselt väga mitmesuguse energiaga, kiirgavad aatomid ikkagi vaid väga kindlatel lainepikkustel, kuigi õige mitmel. Kui neidsamu aatomeid valgustada, siis neelavad nad ainult nendelsamadel lainepikkustel, millel kiirgavadki. See tähendab, et valgus kui elektromagnetiline lainetus peab kuidagi *resoneerima aatomis oleva elektroniga*, kusjuures resonantsi sagedus määrab neelatava ja kiiratava valguse lainepikkuse. Neeldumisel lisandub valguse energia elektroni energiale, kiirgumisel muundub osa elektroni energiast valguse energiaks. Kuigi 19. sajandil jõuti valguse kui elektromagnetilise lainetuse mõistmiseni (lõik 2.9), ei olnud arusaadav, kuidas valguse lainepikkus on elektronide energiaga niimoodi seotud, et kiirguda ja neelduda saab vaid kindla lainepikkusega valgus.

Selgus hakkas saabuma hoopis teisest äärest. Uurides mitte hõreda gaasi, vaid hõõgumiseni kuumutatud tahke keha kiirgusspektrit, leidis Saksa teadlane Max Planck (1858–1947) aastal 1900, et hõõguva keha poolt välja kiiratava valguse sagedus (spekter lainepikkuse pöördväärtuse järgi) on jaotunud Maxwelli–Boltzmanni energiajaotuse kohaselt – sarnaselt kuuma keha aatomite/molekulide soojusliikumise energiaga (lõik 4.16). Siit tekkis mõte, et ka valgus koosneb *mingitest osakestest*, millel on oma sisemine energia, mis tasakaalustub seda kiirgava keha osakeste soojusliikumisega. Seades soojusliikumise iga energiaväärtuse vastavusse kiiratava valguse sagedusega, ilmnes proportsionaalne seos

$$E = h\nu. \tag{3.28}$$

Alguses Max Planck ei mõistnudki, kui suure üldistuseni see tulemus viib – et need „valguse osakesed" on kvandid: kvandid ongi see viis, kuidas valgus tekkida saab. *Mitte igasugune kiirgumine/neeldumine ei ole võimalik, vaid ainult kiirgumine kvantide kaupa, mille igaühe energia ja võnkesagedus on seotud kindla konstandi kaudu:* valemis 3.28 ν (kreeka „nüü") on võnkesagedus ja h on *Plancki konstant*, mis on üks looduse universaalsetest konstantidest: $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J · s või $4{,}136 \cdot 10^{-15}$ eV · s. Konstandi dimensioon on niisugune, et korrutatuna sagedusega (jagatuna perioodiga) s^{-1} tekib energia ühik. Plancki avastus avas uued perspektiivid aatomite kiirgusspektrite tõlgendamiseks, sidudes kiiratud valguse

sageduse (lainepikkuse) elektroni energia muutusega tema tiirlemise orbiiti vahetades: oli ju nüüd selge, et valguse kiirgumine tähendab elektroni hüpet kõrgema energiaga (tuumast kaugemal asetsevalt) orbiidilt madalama energiaga (tuumale lähemal asetsevale) orbiidile, neeldumine aga vastupidist protsessi.

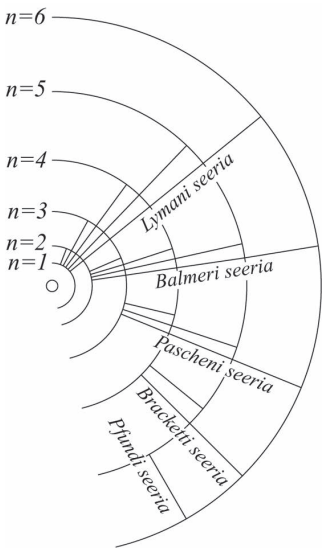
Vesiniku aatomi kiirgusspekter oli 20. sajandi alguseks sedavõrd täpselt teada, et võimaldas luua ettekujutuse orbiitidest, mille vahel elektroni ülehüpe võimalik oli. Taani füüsik Niels Henrik David Bohr (1885–1962) pani 1913. aastal tähele, et elektroni energia peab muutuma täisarvulises suhtes, selleks et vastavate üleminekute juures kiiratud footonid omaksid nii suurt energiat, nagu mõõdetud. Kuigi Bohri teooria tuletas vesiniku kiirgusspektri, põhines see teatud määral arvude maagial, täisarvulise suhte põhjust sisuliselt seletamata.

Sisulise põhjenduse leidis 1924. aastal Prantsuse füüsik Louis Victor Pierre Raymond de Broglie (1892–1987), postuleerides mateeriale laineomaduse: *elementaarosakesi peab mõistma lainetusena, kuigi mõnel juhul käituvad nad nagu korpuskulid (osakesed)*. Lähtume siin laineteooriast, tuletades sellest „tagurpidi“ ka Bohri leitud aatomorbiitide mõõdud ehk *Bohri raadiused*.

De Broglie lähtus Albert Einsteini üldrelatiivsusteooriast, mille kohaselt elementaarosakeste (prootonite, elektronide jne) mass võib pöörduvalt muunduda elektromagnetilise kiirguse kvandiks, mille energia on

$$E = mc^2, \tag{3.29}$$

kus c on valguse kiirus ja m osakese mass. Valem 3.29 erineb meile tuntud kineetilise energia avaldisest vaid selle võrra, et nimetajas puudub tegur 2. Põhjuseks on see, et kineetilist energiat arvutades (lõik 3.5) integreerisime me kokku elementaartööd, mis olid vajalikud keha kiiruse iga väikese juurdekasvu põhjustamiseks – iga elementaartöö aga suurenes võrdeliselt keha kiiruse suurenemisega. Relatiivsusteooriast tuleneb, et kiiruse lähenemisel piirile c kasvab lisaks kiirusele ka keha mass. Seetõttu jäävad summas domineerima vaid kiiruse c lähedased väärtused, tegur ½ aga kaotab tähtsuse.



Joonis 3.8. Elektroni võimalikud tiirlemisraadiused suurenevad võrdeliselt täisarvude ruutudega, seega jada on 1, 4, 9, 16, 25, 36, ... (joonisel on see skaala kokku surutud).

Valemitest 3.28 ja 3.29 järeldub, et kvandil (footonil) kui elektromagnetiliste lainete paketil peab olema ka mingi ekvivalentne mass

$$m = \frac{h\nu}{c^2} . \qquad (3.30)$$

Seega on footon kahesuguste omadustega – ta on nii lainepakett kui ka massiga osakene. Eelmist valemit teisendades saame

$$mc^2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} ,$$

kust

$$\lambda = \frac{h}{mc} , \qquad (3.31)$$

kus λ on osakese lainepikkus. See valem kirjutati kõigepealt footonite jaoks, mis alati liiguvad valguse kiirusega *c*. De Broglie arendas seda mõtet edasi, oletades, et massi ja lainepikkust siduv valem *kehtib iga osakese kohta, kaasa arvatud need, mis liiguvad valguse kiirusest väiksema kiirusega*. Sellisel juhul sisaldaks valem valguse kiiruse asemel osakese (keha) tegelikku kiirust

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad (3.32)$$

Valemi 3.30 kohaselt osakestel, mis liiguvad valguse kiirusega, seisumassi olla ei saa. Näiteks footon ei saagi paigal seista ega isegi aeglaselt liikuda. Ja vastupidi: kehad millel on olemas seisumass, ei saa liikuda valguse kiirusega, sest nende mass kasvaks lõpmatusse. Nende lainepikkus aga lüheneb, mida kiiremini nad liiguvad ja mida suurem mass neil on. Võimalik, et De Broglie postulaat (3.32) ergutas Peter Higgsi (Šoti teadlane, sündinud 1929) kujutlusi massi olemusest – näiteks et valguse kiirusega liikuvaid osakesi aeglustab mingi (Higgsi) bosonite poolt kantav väli, mille tulemusena osa nende liikumisenergiast teiseneb massiks.

Tulles nüüd aatomi juurde: kui seal tiirlev elektron on laineomadustega, siis stabiilse tiirlemise olekus paratamatult *peab ühele orbiidiringile mahtuma täisarv laineid*. Kõrgema energiaga, tuumast kaugemal asetsevatele orbiitidele peaks siis mahtuma suurem arv laineid – näiteks esimesele üks, teisele kaks, kolmandale kolm lainet jne. Tuleb aga arvestada, et elektroni tiirlemise joonkiirus väheneb suurematel orbiitidel, millest tingituna tema lainepikkus kasvab. Seega, kõrgema numbriga orbiitidele peab mahtuma vastavalt *suurem arv seejuures pikemaid laineid*. Teeme väikese matemaatilise harjutuse ja vaatame, mida niisugune hüpotees tähendaks planetaarses aatomimudelis tiirleva elektroni kohta. Kui suured niisugusele tingimusele vastavate orbiitide raadiused peaksid olema – et igale kõrgemale orbiidile mahuks rohkem ja ikka pikemaid laineid?

Elektroni kineetiline energia orbiidil on (valem 3.25)

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{k_e e^2}{2r} , \qquad (3.33)$$

millest

$$v^2 = \frac{k_e e^2}{rm} . \qquad (3.34)$$

Vältimaks hiljem ruutjuuri, avaldame elektroni lainepikkuse ruudu valemist 3.32:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{m^2 v^2}, \qquad (3.35)$$

millesse saab asendada v^2 valemist 3.34:

$$\lambda^2 = \frac{h^2 r}{m\, e^2 k_e}. \qquad (3.36)$$

Võrdleme elektroni orbiidi ümbermõõtu tema lainepikkusega. Selleks võtame valemi 3.36 pooltest pöördväärtused ja korrutame mõlemad pooled $(2\pi r)^2$-ga:

$$\frac{4\pi^2 r^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 e^2 m k_e r}{h^2}. \qquad (3.37)$$

Meie lainemehaanilise eelduse järgi tähendab selle valemi vasak pool $(2\pi r / \lambda)^2$ lainete arvu orbiidi täisringi pikkuse kohta ruudus – ja see võib omada väärtusi 1^2, 2^2, 3^2, 4^2 jne, ehk üldiselt n^2, kus n on täisarv. Seega võime valemi 3.37 vasaku poole asendada täisarvu ruuduga, kirjutades

$$n^2 = \frac{4\pi^2 e^2 m k_e}{h^2} r_n, \qquad (3.38)$$

kus r_n on nüüd niisugune võimalik raadiuse väärtus, mille puhul orbiidile mahub n elektroni täislainet. Siit leiamegi avaldise *Bohri raadiuste* r_n jaoks:

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 k_e e^2 m}. \qquad (3.39)$$

Tuletame meelde, et kõrgemal orbiidil on elektroni kiirus väiksem, seega lainepikkus suurem. Orbiidi ümbermõõt (ka aatomi raadius) suureneb elektroni energia suurenedes kahel põhjusel: elektroni potentsiaalse energia suurenedes tema kineetiline energia väheneb, seega lainepikkus suureneb. Samal ajal suureneb ka kõrgema energiaga orbiitidele paigutatavate lainete arv. Siit tulenebki elektroni välimiste orbiitide läbimõõdu kiire kasvamine, kui elektroni summaarne energia hakkab nullile lähenema (elektron kaugeneb tuumast väga kaugele).

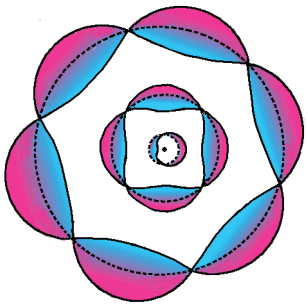
Aatomi raadiuse arvutamiseks kasutame järgmisi konstantide väärtusi:

$h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js; $k_e = 8{,}988 \cdot 10^9$; $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C; $m_e = 9{,}1096 \cdot 10^{-31}$ kg ; $\pi = 3{,}1416$.

Nende konstantide alusel saame aatomile järgmised raadiused, kui n = 1, 2, 3, 4, 5:

n	1	2	3	4	5
r (m)	$0{,}529 \cdot 10^{-10}$	$2{,}12 \cdot 10^{-10}$	$4{,}76 \cdot 10^{-10}$	$8{,}47 \cdot 10^{-10}$	$13{,}2 \cdot 10^{-10}$

Vesiniku aatomis on elektroni ringorbiidi läbimõõt põhiseisundis veidi suurem kui $1 \cdot 10^{-10}$ m = 0,1 nm = 1 Å, ergastusseisundites aga 4, 9, jne Å (võrdeliselt n^2). Lühend tuleneb Rootsi füüsiku Anders Jonas Ångströmi (1814–1874) nimest ja tähistab pikkuseühikut 10^{-10} m, mis nanomeetri nm (10^{-9} m) kõrval leiab kasutamist just sellepärast, et ligilähedaselt võrdub vesiniku aatomi diameetriga kõige madalamas energiaseisundis. Viimasel ajal on aatomite mõõtühikuna



Joonis 3.9. Kujuteldavad lained orbitaalidel – ühemõõtmeline lainemudel aitamaks seletada aatomi mõõdu suurenemist elektroni ergastumisel. Esimene orbitaal – üks lühim laine; teine orbitaal – kaks kaks korda pikemat lainet; kolmas orbitaal – kolm kolm korda pikemat lainet jne.

siiski hakatud kasutama pikomeetrit pm = 10^{-12} m – vesiniku aatomi põhiseisundi raadius on 52,9 pm. Allpool vaadeldavate kolmemõõtmeliste „hajusate" lainefunktsioonide suhtes aga asub esimene Bohri raadius täpselt eksponenditeguri kohal (0,37 maksimumist; maksimum paigutub aatomi keskele), elektronpilve tegelik mõjuraadius ulatub aga kuni diameetrini 4 Å isegi põhiseisundis. Kuigi tuletatud aatomi planetaarsest mudelist, on Bohri esimene raadius Schrödingeri kvantmehaanilises aatomimudelis pikkuse mõõtühik – seal tähistatud a_0 = 51,9 pm.

See arvutus oli tehtud ühe elektroniga H aatomi kohta. Raskemad aatomid, nagu C, N ja O oma 6, 7 ja 8 elektroniga ei ole välisläbimõõdult palju suuremad kui vesiniku aatom, vaid *elektronide arvu kasvamisel sisemiste elektronide orbitaalid tihenevad vastavalt tuumale lähemale*, kuna viimase suurem positiivne laeng tõmbab neid tugevamini. Mitme elektroni omavaheline tõukumine on aga teoreetiliselt raskesti arvestatav, seetõttu kõlbab vesiniku aatomi mudel vaid esimeseks jämedaks lähendiks.

Bohri aatomimudeli suurim tunnetuslik väärtus oli see, et ta seletas vesiniku optilise spektri, võimaldades välja arvutada selle gaasi poolt välja kiiratavate spektrijoonte lainepikkused. Lähtudes elektroni kineetilise energia üldvalemist (3.25) avaldame elektroni kineetilise energia tema lubatud raadiustel, asendades valemisse need lubatud r_n väärtused:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{2\pi^2 k_e^{\,2} e^4 m}{n^2 h^2}. \qquad (3.40)$$

Samale orbiidile vastav potentsiaalne energia E_p on negatiivne ja kaks korda suurema absoluutväärtusega kui E_k:

$$E_p = \int_{\infty}^{r} \frac{k_e e^2}{r^2}\, dr = -\frac{k_e e^2}{r} = -\frac{4\pi^2 k_e^{\,2} e^4 m}{n^2 h^2}. \qquad (3.41)$$

Koguenergia, mis vastab orbiidile, mida iseloomustab täisarv n, on

$$E_n = E_k + E_p = -\frac{2\pi^2 k_e^{\,2} e^4 m}{n^2 h^2}. \qquad (3.42)$$

Võimalike naaberorbiitide energiate vahe

$$\Delta E_{12} = \frac{2\pi^2 k_e^{\,2} e^4 m}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3.43)$$

Elektroni energiate vahe kahel naaberorbiidil määrab välja kiiratava (või neelatava) valguse sageduse kahe orbiidi vahelisel üleminekul:

$$\frac{\Delta E_{12}}{h} = \nu_{12} = \frac{2\pi^2 k_e^2 e^4 m}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3.44)$$

ja lainepikkus

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \qquad (3.45)$$

kus c on valguse kiirus.

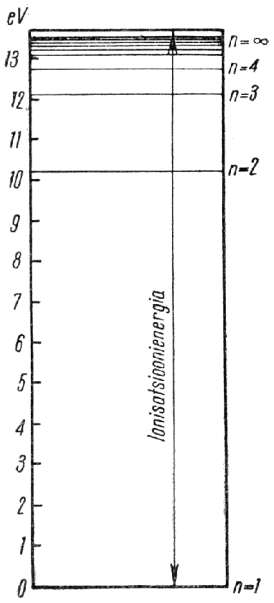
Valem 3.42 näitab, et elektroni koguenergia võimalikel orbiitidel suureneb raadiuse kasvades pöördvõrdeliselt täisarvu n ruuduga, seega jada oleks järgmine:

$$-\frac{1}{1}; -\frac{1}{4}; -\frac{1}{9}; -\frac{1}{16}; -\frac{1}{25}; -\frac{1}{36}; \ldots$$

Kasutades ülaltoodud arvulisi andmeid, arvutame lubatud energianivood. Kõige sügavama energianivoo (põhinivoo) väärtus on vesiniku aatomis –13,6 eV, nivoode jada on –13,6; –3,4; –1,5; –0,85; –0,54; –0,38; ... eV (joonis 3.10).

Elektromagnetilist kiirgust iseloomustatakse peamiselt tema lainepikkusega. Nähtava valguse lainepikkus on vahemikus umbes 400–700 nm, mille vikerkaarevärvides punane osa vastab pikemale, violetne osa aga lühemale piirile. Nähtavast lühema lainepikkusega kiirgust nimetatakse ultravioletseks, pikema lainepikkusega osa aga infrapunaseks. Valgus tekib ja levib footonitena, mis moodustuvad laengute asukoha äkilisel muutumisel elektrivälja deformatsiooni tulemusena, kui elektron langeb kõrgema energiaga orbiidilt madalamale. Kiirguva footoni energia võrdub elektroni orbiitidevahelisel üleminekul vabaneva energiaga.

Kuna taimede fotosünteesis on just punasel valgusel eriline tähtsus



Joonis 3.10. Vesiniku aatomi kvantiseeritud energianivood elektronvoltides. Juba esimeselt kõrgemalt orbiidilt põhiseisundisse tagasi langedes kiirgub 10,2 eV energiaga kvant, mille lainepikkus on kaugelt lühem kui nähtaval valgusel: seega Lymani seeria (vt joonis 3.8) on täielikult ultravioletses alas. Nähtav on Balmeri seeria kvandi energiaga vahemikus 2 kuni 3,5 eV, kus elektron langeb kõrgemalt teisele orbiidile. Pascheni seeria aga jääb juba infrapunasesse alasse.

(peatükk 5) siis arvutame, kui suur on 680 nm lainepikkusega kvandi energia ja kui suur orbiidi potentsiaalide vahe sellele vastab. Plancki valemi (3.28) kohaselt

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6{,}626\cdot10^{-34}\cdot3\cdot10^{8}}{680\cdot10^{-9}} = 2{,}923\cdot10^{-19}\text{J}. \qquad (3.46)$$

Ühe mooli niisuguste kvantide energia oleks 176 066 J, millele vastaks elektroni ülemineku potentsiaalide vahe 176 066 / 96 500 = 1,825 V. Sinisel kvandil

oleks vastavalt suurem energia – *nii mitu korda suurem, kui mitu korda tema lainepikkus on lühem*: näiteks 400 nm violetse kvandi puhul on lainepikkus 680 / 400 = 1,7 korda lühem ja energia vastavalt suurem ehk 3,1 eV.

Kuigi palju väiksem kui ultravioletsel valgusel, on nähtava päikesevalguse footoni energia ikkagi veel suhteliselt suur – sellele vastavad potentsiaalide vahed 2–3 V, mooli energia aga ulatub 200–300 kJ-ni. Teades, et tüüpiliste keemiliste reaktsioonide energiamuutus on mõnikümmend kJ mol^{-1} näeme, et valgusel on piisavalt energiat, et sellest saaks alguse keemiliste reaktsioonide ahel nimega Elu.

3.13. Elektroni lainemehaanika

Tegelikult Niels Bohr oma aatomimudelis niisugust seisundit ette ei kujutanud, kus elektron lainetab, samal ajal tiireldes ümber prootoni. Meie kasutatud ühemõõtmeline mudel, kus elektron lainetas *oma orbiidil*, oli vaid vaheetapp üldisema mõistmise teel – me kasutasime seda aatomi läbimõõdu suurenemise põhjuse selgitamiseks. Tegelik ruum on ju kolmemõõtmeline ja aatomit modelleerides ei saa ignoreerida seda, et lainetus võib levida kõigis kolmes mõõtmes.

Lainete olemusega tutvusime lõigus 2.8, kus nägime, et lained on ruumis edasi levivad võnkumised. Edasi levimine tuleneb sellest, et mingis ruumipunktis toimuv muutus kutsub esile sarnase muutuse naaberpunktis, aga vastavalt võnkeärrituse edasilevimise kiirusele veidi hiljem. See, et Einsteini valem 3.29 *seob mateeria (massi) elektromagnetilise kiirgusega*, annab meile aluse eeldada, et elektroni lainelise omaduse aluseks on elektromagnetväli, mis levib ruumis valguse kiirusega. Kui elektron orbiidil lainetaks, siis need lained ringleksid samuti valguse kiirusega, aga kummas suunas? Et eelissuunda ei ole, siis levivad lained mõlemas suunas vastamisi ja selle tulemusena tekiks valguskiirusega tiirlev ühtlane segapuder. Kord säilib vaid mõnel erijuhul – siis kui *teineteisele vastu tulevad lained läbivad ühte ja sedasama ruumipunkti kindlas faasis*. Seda tingimust saab täita juhul, kui *orbiidile mahub täpselt täisarv laineid*: siis saab tekkida olukord, kus „edasi“ liikuv laine läbib mingit ruumipunkti nii, et seal on tema maksimum, samal ajal läbib sama punkti „tagasi“ liikuv laine nii, et sinna satub ka tema samasuunaline maksimum; teist ruumipunkti läbivad samal ajal nii edasi kui tagasi liikuva laine nullpunktid. Lainete omavaheline vastassuunaline liikumine neutraliseerub, kuid amplituudid liituvad. Väljast vaadates jääb mulje, et lainetus seisab paigal: kindlates ruumikohtades maksimaalse amplituudiga võnkuvad paisud vahelduvad sõlmedega veerand lainepikkust edasi, kus laine amplituud on null (vaata lõik 2.10.1). Selle mudeli kohaselt *moodustab elektron aatomi orbiidil seisulaine*.

Vabalt ruumis liikuv elektron kujutaks endast levilainet, see leviks ruumis laiali mingeid aatomeid moodustamata.

Aatomis aga seotakse elektron elektrivälja jõududega piiratud ruumiosasse aatomituuma ümber. Aatomis tekib seisulaine, kus üks ja seesama elektron lainetab korduvalt läbi aatomina piiratud ruumiosa. Seejuures on võimalikud niisuguse võnkeseisundiga (sagedusega, lainepikkusega) olekud, kus edasi-tagasi peegelduvad lained läbivad iga ruumipunkti perioodise ajavahega – seega samas faasis. Nagu rõhutatud, saab seda nõuet täita elektroni mitmesuguste sageduse ja lainepikkuse väärtuste juures – see aga tähendab, et on võimalikud mitmesugused elektroni võnkeenergia tasemed. Elektron saab aatomituuma ümber moodustada mitu erineva lainepikkusega seisvate lainete süsteemi, milles igale lainepikkusele vastab kindel energia.

Meie ühemõõtmelise lainetuse mudelis (joonis 3.9) kujutlesime, et elektron tiirleb mööda orbiiti, seejuures võnkudes orbiidi kui joone ümber. Juba paar aastat pärast seda, kui de Broglie postuleeris elektroni laineomaduse, esitas Austria-Iiri füüsik Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887–1961) üldisema teooria, milles *orbiidi* mõistest on loobutud: see on asendatud tõenäosusliku *orbitaali* mõistega. Schrödingeri laineteooria kohaselt võib elektron *lainetada sõltumatult kõigis kolmes ruumisuunas*. Aatomist lahkumast takistab teda aga seesama tuuma elektriväli, mis eemale tormava laine peatab ja tagasi pöörab. Tagasiteel läbib laine neidsamu ruumipunkte, mis lahkudeski, moodustades seisulaine juhul, kui võnkumise sagedus on just niisugune, et võnkumise sõlmpunktid ja maksimumid satuvad ikka ja jälle samasse kohta. Rõhutasime seda tingimust veel kord, sest matemaatiliselt tähendab see võnkumiste võrrandi *omaväärtuse* ehk *eigenväärtuse* leidmist, millest on õpikutes sageli juttu kui Schrödingeri võrrandi lahendist. Sisuliselt tähendab see niisuguse lainepikkuse leidmist, mille puhul aatomis tekiks seisulaine.

Ruumiosa, millest elektron välja ei pääse, nimetatakse *potentsiaaliauguks*, sest selle sees on elektroni potentsiaalne energia teda tuuma suunas tõmbava elektrivälja tõttu madalam kui ümberkaudses ruumis. Potentsiaaliaugu „sein“ on väga piltlik mõiste, tähendades ruumis niisugust kohta, kus sinna jõudnud elektronlaine *tagasi peegeldub*, st pöördub tagasisuunda. Kaevus näiteks peegelduvad veelained rakke vertikaalselt seinalt, sest seda mööda nad üles ei roni. Lamedal merekaldal aga jõuavad lained kaugele liivale, enne kui pöörduvad. Aatom kui potentsiaaliauk on seejuures sarnasem loodusliku veekogu kui kaevuga, sest ka tema sein on väga lauge: elektroni potentsiaalne energia kasvab (tema negatiivne väärtus kahaneb) pöördvõrdeliselt kauguse suurenemisega tuumast (valem 3.23). Et lainetuse kuju sõltub tugevasti potentsiaaliaugu geomeetriast, siis alustame seisvate lainete matemaatilist kirjeldamist lihtsaimast juhust – selleks on tasase (konstantse) põhjaga vertikaalsete seintega kaev.

Peatükis 2 vaatlesime kõigepealt võnkumisi, kus mingi keha muutis oma asukohta ajas. Matemaatika tegi lihtsaks see, et võnkuva keha asukohta vaadeldi

vaid ühemõõtmelise kõrvalekaldena tasakaaluasendist, nii et probleem taandus teist järku diferentsiaalvõrrandile ajas (valem 2.31). Selle lahendiks sobis siinusfunktsioon, mille võnkesageduse määrasid võrrandi parameetrid. Lainete levimine ruumis osutub aga palju keerulisemaks, sest võnkumine kui hälve tasakaaluasendist on nii aja kui ka ruumikoordinaadi funktsioon (lõik 2.8). Lainete matemaatika taandub teist järku ajalise ja ruumilise osatuletisega diferentsiaalvõrrandile, mille parameetrid määravad küll laine levimise kiiruse, kuid mitte sagedust ega lainepikkust.

Seisulaine on põhimõtteliselt küll laine, sest selles võngub iga ruumipunkt ajas isemoodi, aga elektroni seisulainena vaadeldes meid ei huvita, kus asub iga lainetav ruumipunkt igal täpsel ajahetkel. Meid huvitab vaid küsimus, ruumiliselt *kuskohal kujunevad välja elektroni kirjeldavate seisulainete maksimumid ja miinimumid*, sest just maksimumi lähedal peaks olema suurem *elektroni leidmise tõenäosuse tihedus*. Lainetava elektroni puhul on ju mõttetu küsida, täpselt kuskohal elektron asub, sest teatud tõenäosusega asub ta kõikjal, kus teda kirjeldav seisulaine ei ole null (vt lõik 2.10.2). Suurema tõenäosusega aga võib teda leida seal, kus tema seisulaine amplituud on suurem. Kuidas seda aatomis lainetava elektroni puhul täpsemalt tehakse, vaatame allpool, siin aga piirdume teadmisega, et *elektroni leidmise ruumilist tihedust kirjeldab tema lainefunktsiooni väärtuse ruut*.

Et lõppkokkuvõttes ei huvita meid elektroni seisulaine kiire visklemine positiivse ja negatiivse väärtuse vahel, vaid ainult laine amplituud, siis kaob meie probleemist aeg kui muutuja, järele jääb ruumis „külmunud“ ehk seisev lainetus. Ja seda võib mõtestada kui võnkumist ruumikoordinaadi suhtes – *seega taandub seisva laine võrrand võnkumise võrrandiks, kus ajakoordinaadi asemel on muutujaks ruumikoordinaat.*

Lõigus 2.7 nägime, et võnkumisi kirjeldav teist järku diferentsiaalvõrrand kujunes välja põhjusel, et tasakaalu poole suunatud jõud on võrdeline hälbega tasakaalupunktist. See, et kõrvalekalle tasakaalust muudab mitte otseselt tasakaalu poole liikumise kiirust, vaid selle kiiruse muutumise kiirust (jõud annab kiirenduse), tõstabki diferentsiaalvõrrandi astet. Ruumilise seisva laine võrrandi põhimõte on seesama – see on tegelikult võnkumiste võrrand – ainult et kiirenduse mõistet siin ettekujutuseks otseselt kasutada ei saa, sest *teine tuletis arvutatakse mitte aja, vaid ruumikoordinaadi suhtes*:

$$\frac{d^2A}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} A = 0, \qquad (3.47)$$

kus λ on ruumiline lainepikkus. Võrrand 3.47 on ühemõõtmeline, kus mingi suurus A lainetab x-teljega ristisuunas. Kui mingi teine suurus Ψ võib lainetada kõigis kolmes ruumisuunas, siis kirjutatakse lainevõrrand lühidalt kujul

$$\nabla^2\psi + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi = 0,$$

kus $\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$ (3.48)

ja ∇^2 on Laplace'i operaator – sisuliselt kolmedimensioonilise osatuletise lühike kirjaviis.

Asendades $\lambda = h/mv$ (valem 3.32), saame

$$\nabla^2\psi + \left(\frac{2\pi mv}{h}\right)^2 \psi = 0, \quad (3.49)$$

Et elektroni lainete mõistetavaks parameetriks on mitte kiirus, v, vaid energia, siis avaldame kiiruse kineetilisest energiast, viimase aga koguenergia ja potentsiaalse energia vahena:

$$mv^2 = 2(E - E_p) \quad (3.50)$$

mida võrrandisse 3.49 asendades saame

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\psi(E - E_p) = 0. \quad (3.51)$$

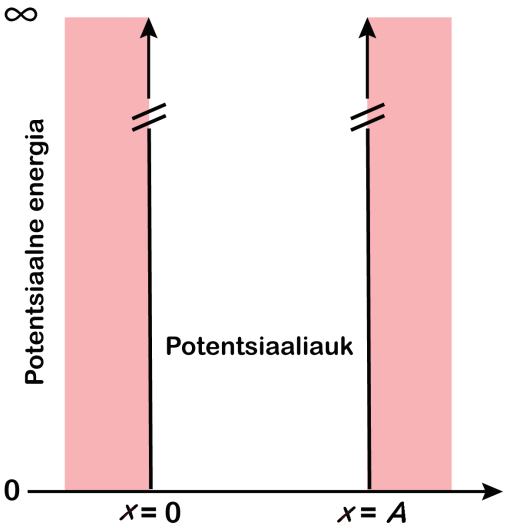
See Erwin Schrödingeri tuletatud võrrand on kvantmehaanika põhivõrrand ja tema kolmemõõtmeline lahend esitabki ruumilise lainefunktsiooni, mis kirjeldab elementaarosakest – antud juhul elektroni – kui seisvat lainet potentsiaaliaugus. Viimane tingimus (potentsiaaliauk) tähendab, et *paigal seisev (statsionaarne) lahend on olemas, kui koguenergia* $E - E_p$ *on negatiivne*; see tähendab, et osake saab statsionaarselt püsida ainult potentsiaaliaugus, kus tema kineetilisest energiast ei jätku potentsiaalibarjääri ületamiseks, vastasel korral ta leviks ruumis kõikjale.

Et võrrandi 3.51 võnkuv lahend ψ omab nii positiivseid kui ka negatiivseid väärtusi, siis osakese esinemise *tõenäosuse tihedust* kirjeldab lainefunktsiooni ruut ψ^2, mis alati on kas null või positiivne, aga osakese leidmise *tõenäosus* ruumiosas dV on $\psi^2 dV$. Tuuma ümber tiirleva elektroni korral on koguenergia määratud Bohri aatomi jaoks leitud valemiga 3.42 ja lainete arv mingil energianivool on võrdne täisarvuga n, mis iseloomustab seda energianivood.

3.14. Elektronlaine potentsiaaliaugus. Energia kvantimine

Schrödingeri võrrandi lahend sõltub tugevasti potentsiaaliaugu E_p kujust – potentsiaalse energia sõltuvusest koordinaatidest x,y ja z. Joonisel 3.11 on näidatud lihtsaim ühemõõtmelise potentsiaaliaugu mudel, mille kohaselt on elektroni potentsiaalne energia augu sees konstantselt null (x-koordinaadi väärtuste vahemikus 0 kuni A), augu seintel aga kasvab hüppeliselt lõpmata suureks. Niisugusest potentsiaaliaugust ei saaks elektron mitte ühelgi tingimusel välja, sest tema eemaldamiseks august tuleks teha lõpmatult palju tööd. Elektroni kineetiline energia seevastu on augu piires konstantne ja võrdne elektroni koguenergiaga (kuna seal $E_p = 0$, siis $E = E_k$).

Vaatamata ebarealistlikkusele annab niisugune mudel siiski ettekujutuse elektroni (ja ka teiste mikroosakeste) energia kvantimise põhimõttest. Needsamad



Joonis 3.11. Potentsiaaliaugu lihtsustatud mudel. Sellises ühemõõtmelises potentsiaaliaugus on elektroni potentsiaalne energia augu sees null (seega on siin potentsiaalse energia nullnivooks võetud augu sisemus), augu piiridel aga kasvab hüppeliselt lõpmata suureks. Selline potentsiaaliaugu mudel vastaks hüpoteetilisele olukorrale, kus augu piires elektrostaatiline tõmbejõud tuuma ja elektroni vahel puudub, augu piiridel ja neist väljaspool (lilla ala) aga on hüppeliselt lõpmata tugev.

põhimõtted jäävad – kuigi matemaatiliste modifikatsioonidega – kehtima ka keerukamates füüsikaliselt realistlikes olukordades kuni vedeliku või kristalli sisemuseni, kus tekkivaid laineid nimetatakse *foononiteks*. Kuna meie potentsiaaliauk on ühemõõtmeline, sõltub elektroni esinemise tõenäosust augus eri kohtades kirjeldav lainefunktsioon ainult ühest koordinaadist. Seda – ja asjaolu, et potentsiaalne energia on augu piires võrdne nulliga – arvesse võttes lihtsustub Schrödingeri võrrand kujule

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} E\psi = 0. \qquad (3.52)$$

Sisuliselt on see võnkumiste võrrand 2.31, mille lahendiks oli siinusfunktsioon, mis antud parameetrite juures omab kuju

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{A}} sin\left(\frac{2\pi\sqrt{2m_e E}}{h} x\right). \qquad (3.53)$$

See lahend kirjeldab potentsiaaliaugu äärepunktide $x = 0$ ja $x = A$ vahel võnkuvat seisulainet. Seisulaine kummaski äärepunktis peavad alati paiknema võnkumise sõlmed ehk võnkeamplituud (lainefunktsiooni väärtus peab neis punktides võrduma nulliga). Vasakpoolsel seinal kohal $x = 0$ on see lisatingimus täidetud seetõttu, et siinusfunktsiooni väärtus argumendi väärtusel null on null. Huvitavam on aga olukord kaevu teises äärepunktis $x = A$. Selles kohas ehk võnkumise teises sõlmpunktis peab vastavalt eelöeldule samuti kehtima tingimus $\Psi = 0$:

$$\sqrt{\frac{2}{A}} sin\left(\frac{2\pi\sqrt{2m_e E}}{h} x\right) = 0 \qquad (3.54)$$

Seda tingimust saab täita nii, et siinuse argumendi väärtus kohal kus $x = A$, peaks olema π, 2π, 3π, ... radiaani ehk

$$\frac{2\pi\sqrt{2m_e E}}{h} A = n\pi, \qquad (3.55)$$

kus n on täisarv väärtustega 1, 2, 3, ... Kuna m ja h on looduse konstandid ning ka mõõde A on meil fikseeritud, siis ääretingimuse 3.55 saab kehtivaks muuta vaid kineetiline energia E, omades järgmisi väärtusi:

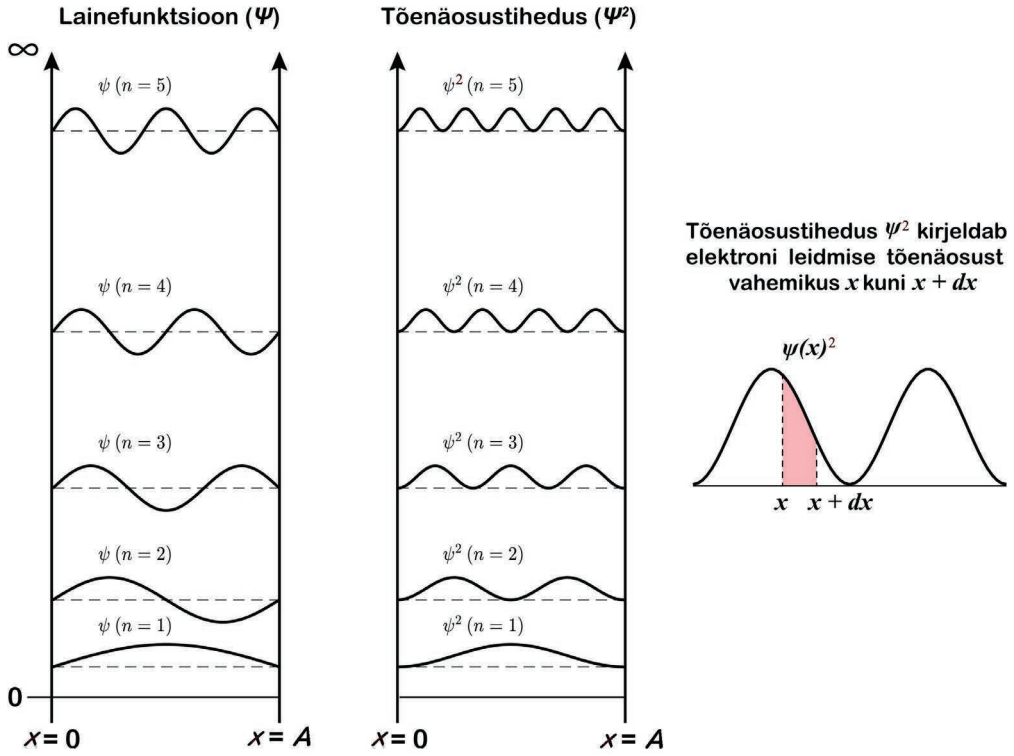
$$E = E_k = \frac{n^2 h^2}{8 m_e A^2} \quad (3.56)$$

Seega näeme, et Schrödingeri võrrand ühemõõtmelises potentsiaalikaevus võnkuva elektroni kohta ei lahene mitte igasuguse energiaväärtuse puhul, vaid ainult niisuguste energiate korral, mis on täisarvu kordsed. Teisiti öeldult eksisteerivad Schrödingeri võrrandil 3.52 füüsikaliselt mõttekad lahendid üksnes selliste energiaväärtuste korral, mis võimaldavad augu mõõtmesse paigutada *täisarvu seisvaid poollaineid* – ehk arvestades, et seisulaine kujuneb kahe vastassuunalise lainetuse summana, on samaväärne öelda *täisarvu laineid*. Nagu allpool näeme, on viimane tingimus kohasem aatomis toimuva ringlainetuse jaoks, kus orbitaalil vastassuundades ringleb täisarvuline hulk laineid, kuid potentsiaalibarjääri sees ringeldes need ei peegeldu.

Praeguse ühemõõtmelise juhu juurde naastes tähendab see tingimus, et augu servas, kus potentsiaal järsult tõuseb, peab elektroni leidmise tõenäosus olema null – elektron ei saa minna lõpmatu kõrge energiaseina sisse. Siit tulenebki potentsiaaliaugus asetseva lainetava elektroni lubatud energia kvantiseeritus, mille tulemusena võrrand laheneb ainult teatud täisarvuliste kordajatega n seotud energiaväärtuste jaoks. Kvantarv n tähistab poollainete (ehk peegeldunud täislainete) arvu, mis paiknevad potentsiaaliaugus servast serva. Kvantarvu n mõte Schrödingeri võrrandis on seesama, mis Bohri aatomis: ta seob elektroni lubatud *kineetilise energia* Plancki konstandi h kaudu võnkesagedusega ehk lainepikkusega, mis täpselt mahub potentsiaaliauku. Kuigi elektroni leidmise tõenäosus mingis ruumipunktis on konstant, sõltub see oluliselt sellest, millist ruumipunkti me vaatleme. Näiteks väga sügava potentsiaaliaugu serval on see null ja on null ka potentsiaaliaugu sees iga poollaine järel. Poollaineid on aga seda rohkem, mida suurem on elektroni kineetiline energia.

Nagu öeldud, on Schrödingeri võrrand lihtne lahendada, andes tulemuseks siinusekujulised lained, ainult siis, kui energia on potentsiaaliaugu ristlõikes konstantne. Aatomituuma ümbruses aga on potentsiaaliauk hoopiski sügava lehtri kujuline, potentsiaal langeb (selle negatiivne väärtus kasvab) pöördvõrdeliselt kaugusega tuumast ega ole kusagil konstantne. Matemaatiliselt langeb potentsiaaliauk lõpmatult sügavaks otse aatomituuma kohal – seal, kus planetaarse mudeli kohaselt tiirleva elektroni kineetiline energia kasvaks lõpmatu suureks.

Potentsiaalse energia sõltuvus elektroni kaugusest tuumast teebki Schrödingeri võrrandi lahendamise vesiniku aatomi jaoks keeruliseks, andes tulemuseks mitte konstantse lainepikkusega siinuselised lained, vaid tsentri suunas lüheneva lainepikkusega lained – seda lühema lainepikkusega, mida madalam on potentsiaal antud kaugusel – *sest seda suurem on siis kineetiline energia*. Allpool vaatamegi, kuidas lahendub Schrödingeri võrrand reaalse füüsikalise süsteemi – vesiniku aatomi – korral. Ruumi kolmemõõtmelisusest tulenevad

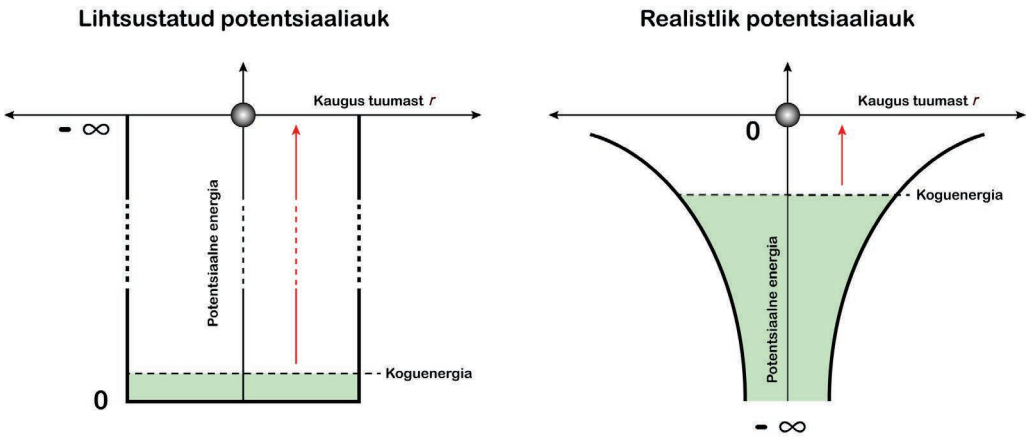


Joonis 3.12. Elektronlaine lõpmatult sügavas ühemõõtmelises potentsiaaliaugus. Potentsiaaliaugu seinte vahel olev elektronlaine kujutab endast seisulainet ja seetõttu peab augu seinte vahele ära mahtuma täpselt täisarv $n = 1, 2, 3, \ldots$ seisulaine poollainepikkusi. Parempoolsel paneelil on kujutatud elektroni ruumilist jaotust iseloomustav *lainefunktsiooni ruut ehk elektroni tõenäosustihedus.* Selle väärtus $\Psi^2(x)dx$ kirjeldab elektroni leidmise tõenäosust vahemikus x kuni $x + dx$.

kolm kvantarvu, n, l, ja m, mis määravad ühe elektroni võimalikud energianivood vesiniku aatomis, mitme elektroniga aatomites aga elektronide paigutuse kihtidesse. Need kvantarvud on ka olulised Elu jaoks hädavajalike keemiliste sidemete tekkimiseks, sest määravad ära keemilist sidet moodustavate elektronide energia ning elektronorbitaalide kuju ja suuna ruumis, olles niimoodi aluseks molekulide reaktsioonivõimele ja nende ruumilisele ülesehitusele.

3.15. Elektroni lainetus vesiniku aatomis

Eelmises lõigus tutvusime Schrödingeri võrrandi lahendamisega lihtsustatud mudelsüsteemis, kus elektron on lõksus ühemõõtmelises potentsiaaliaugus,



Joonis 3.13. Lihtsustatud ja realistlik potentsiaaliauk tuuma ümber. Erinevalt potentsiaaliaugu lihtsustatud mudelist sõltub elektroni potentsiaalne energia vesiniku aatomis kaugusest tuumast, omades väärtusi vahemikus 0 kuni ∞. Elektroni potentsiaalne energia kasvab (selle negatiivne väärtus kahaneb) pöördvõrdeliselt kaugusega tuumast.

mille energia on augu sees konstantne ja kasvab selle äärtel hüppeliselt lõpmata suureks. Selle analüüsi kõige olulisemaks järelduseks oli tõdemus, et tulenevalt elektroni käitumisest augu seinte vahel pendeldava seisva lainena ei saa elektroni energia omada suvalisi väärtusi, vaid üksnes üksteisest täisarv korda erinevaid väärtusi. Sellist olukorda, kus elektroni (või mõne teise laineomadustega mikroosakese) energia omab üksnes kindlaid lubatud väärtusi, nimetatakse *energia kvantimiseks*. Kuigi ühemõõtmeline potentsiaaliauk on lihtsustatud süsteem, jääb järeldus elektroni energia kvantimisest kehtima ka reaalsetes aatomites ja molekulides.

Reaalsetes aatomites on Schrödingeri võrrandi lahendamine tuuma ümber lainetava elektroni jaoks mõistagi tunduvalt keerulisem. Esiteks on reaalne aatom kolmemõõtmelises ruumis ja seetõttu on kolmest ruumikoordinaadist sõltuv ka Schrödingeri võrrand. Teiseks komplitseerib reaalse aatomi võrrandi lahendamist eespool mainitud asjaolu, et potentsiaaliauk pole siin mitte sileda põhjaga kast, vaid lehtrikujuline kraater, kus potentsiaalne energia muutub elektroni ja tuuma vahelise kauguse muutudes pidevalt. Kui aga etteruttavalt rääkida ka mitme elektroniga aatomitest, siis nende puhul on kõige suuremaks raskuseks Schrödingeri võrrandi lahendamine arvestades elektronide omavahelist elektrostaatilist tõukumist potentsiaalse energia avaldises. Siin satume nõiutud ringi, sest elektronide vastasmõju sõltub nende omavahelisest kaugusest, mida peaksime teadma juba enne võrrandit lahendama asumist.

Sellepärast me mitme-elektroniliste aatomite lahendamiseks kasutatavaid

lähendusmeetodeid selles raamatus ei vaatle, vaid piirdume ainsa juhtumiga, kus elektronide omavahelist vastasmõju ei esine – vesiniku aatomiga. Ütleme vaid niipalju, et vesiniku aatomi analüüsist saadud proovifunktsioonid korrutatakse läbi teatud koefitsientidega, varieerides nende väärtusi seni, kuni mitme-elektronilise süsteemi energia on saavutanud minimaalse väärtuse. Seega, kuigi vesiniku aatomi kvantkeemiast ei piisa eluks vajaliku keemia täielikuks mõistmiseks, aitab see ikkagi aru saada elektronide käitumisest keerulisemates aatomites, mõista keemilise sideme olemust, molekulide ruumilist ülesehitust ja reaktsioonivõimet, mis on Elu mõistmiseks möödapääsmatu.

3.15.1. Schrödingeri võrrand vesiniku aatomis

Vesiniku aatomi korral omandab Schrödingeri võrrand 3.51 ristkoordinaatides kuju

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}[E - E_p]\psi = 0,$$

kus

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}. \qquad (3.57)$$

Võrrandis 3.57 olev teist järku osatuletiste summa esineb matemaatilise füüsika võrrandites väga sageli ja seetõttu on tema tähistamiseks kasutusel eraldi sümbol ∇^2, mida Prantsuse matemaatiku Pierre-Simon de Laplace'i (1749–1827) auks nimetatakse *laplasiaaniks* ehk *Laplace'i operaatoriks*. Schrödingeri võrrandi lahendiks on antud juhul kolmest ruumimuutujast sõltuv funktsioon. Kuigi ruumiline lainefunktsioon sõltub lisaks ruumile ka ajast (võrrand 2.34), seisneb Schrödingeri uuendus selles, et potentsiaaliauku lõksu jäänud elektroni vaadeldakse seisulainete süsteemina. Kui me kohapealsele ajalisele võnkumisele enam tähelepanu ei pööra, vaid küsime ainult, kuskohal asuvad selle maksimumid ja miinimumid, siis taandub meie ülesanne statsionaarse, ajas muutumatu seisundi leidmiseks.

Võrrandi 3.57 teises liikmes sulgudes olev koguenergia ja potentsiaalse energia vahe $E - E_p$ ei kujuta endast ju midagi muud kui kineetilist energiat (sest $E_k + E_p = E$). Järelikult saab võrrandi 3.57 ümber kirjutada ka kujule

$$E_k = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2\psi / \psi \qquad (3.58)$$

Sellest seosest aga järeldub, et lainena käituva elektroni *kineetilist energiat iseloomustab lainefunktsiooni teist järku ostuletis vastava koordinaadi järgi*. Kolmemõõtmelises vesiniku aatomis on üksteisest sõltumatuid ruumikoordinaate kolm ja nii on elektroni kineetiline energia võrdeline kolme osatuletise summaga. Kuna esimest järku tuletis kujutab endast funktsiooni graafikule tema suvalises punktis tõmmatud puutuja tõusu, siis teine tuletis iseloomustab seda, kui kiiresti puutuja tõus punktist punkti liikudes muutub – seda, *kui järsult kõver on joon*. Mida lühem on elektroni lainepikkus, seda suurem on tema kineetiline energia – või ka vastupidi,

mida suurem on tema kiirus, seda lühem on tema lainepikkus (valem 3.32). Seega, mida järsemalt muutub elektroni kirjeldava lainefunktsiooni kuju ruumis, seda suurem on elektroni kineetiline energia (joonis 3.14).

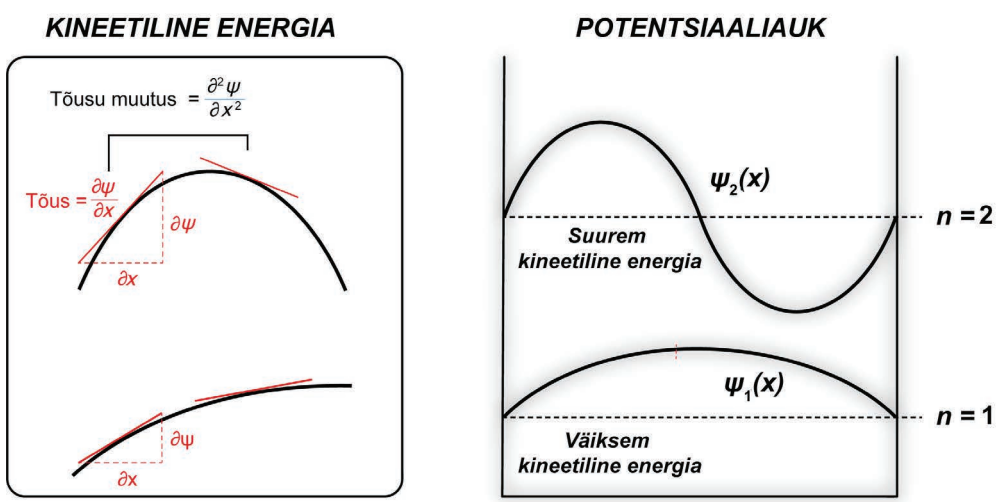
3.15.2. Kvantarvud ja elektronorbitaalid vesiniku aatomis

Schrödingeri võrrand iseenesest ei ütle meile kahjuks midagi selle kohta, kui tõenäoline on elektroni ühes või teises ruumipunktis tuuma ümber leida – seda ütleb alles selle võrrandi lahend. Järelikult tuleb mingi võttega leida niisugune kolmest ruumikoordinaadist sõltuv funktsioon $\psi(x, y, z)$ mis vastaks võrrandiga 3.57 ette antud tingimustele.

Mitmest muutujast sõltuvaid diferentsiaalvõrrandeid püütakse lahendada kõigepealt muutujate eraldamise võttega. *Muutujate eraldamine* tähendab antud juhul oletust, et võrrandi lahendiks olev kolmest muutujast sõltuv funktsioon $\psi(x, y, z)$ on võrdne kolme ühe muutuja funktsiooni $X(x)$, $Y(y)$ ja $Z(z)$ korrutisega:

$$\psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z).$$

Asendades Schrödingeri võrrandis funktsiooni temaga võrdväärse funktsioonide korrutisega $X(x)Y(y)Z(z)$, peaksime saama kolmest koordinaadist korraga sõltuva võrrandi 3.57 asemel kolm võrrandit,



Joonis 3.14. Elektronlaine kineetiline energia ühe koordinaadi järgi. Mida kiiremini funktsiooni graafiku kuju muutub, seda suurem on elektronlaine energia. Kineetiline energia on maksimaalne seisulaine amplituudis ja null seal, kus siinusfunktsioon läbib nulli (seal on joon sirge).

millest igaüks sõltub ainult ühest muutujast – niisuguseid oskab matemaatika reeglina lahendada. Ristkoordinaatides esitatud kolmemõõtmelises Schrödingeri võrrandis takistab aga muutujaid eraldamast asjaolu, et probleem on tsentraalsümmeetriline – tähtsaim muutuv suurus on seal elektroni *kaugus tuumast*. Paigutades omavalitud ristkoordinaatide alguspunkti aatomituuma kohale, avalduks elektroni kaugus sellest, *r*, ruutjuurena koordinaattelgede suunaliste vahekauguste summast:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\,.$$

Muutujate eraldamist takistab siin see, et kõigi kolme koordinaadi ruutude summa on ruutjuure all. Seetõttu on esimeseks sammuks Schrödingeri võrrandi lahendamisel üleminek ristkoordinaatidest *sfäärilistesse* ehk *polaarkoordinaatidesse*, milles kaugus tuumast, *r*, on valitudki üheks koordinaadiks – ja see on ka ainus kolmest, millel on ruumiline, pikkuse dimensioon.

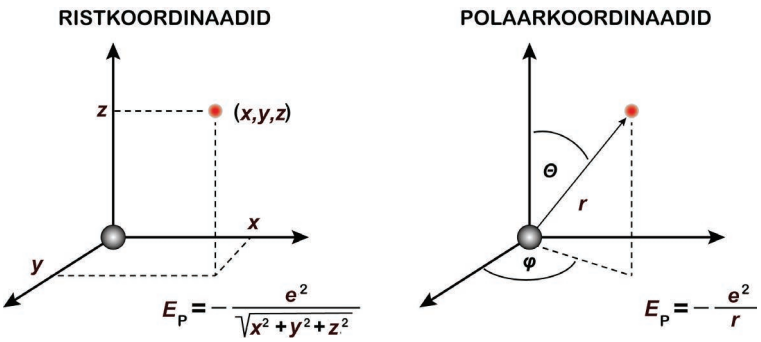
Vastavaid kolmnurki välja joonistades leiame ka seosed kahe koordinaatsüsteemi vahel:

$$x = r\sin\theta\cos\phi \quad y = r\sin\theta\sin\phi \quad z = r\cos\theta \tag{3.59}$$

Neid kolme seost kasutades saab ristkoordinaatides esitatud Schrödingeri võrrandi 3.57 väga töömahukate matemaatiliste teisenduste järel (tuletiste võtmine korrutistest) esitada sfääriliste koordinaatide *r*, θ ja ϕ kaudu järgnevalt:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \\ + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0. \tag{3.60}$$

Siin m_e on elektroni mass ja parempoolsetes sulgudes teine liige $e^2 / 4\pi\varepsilon_0 r$ on elektroni potentsiaalne energia (miinusmärk potentsiaalse energia avaldise ees

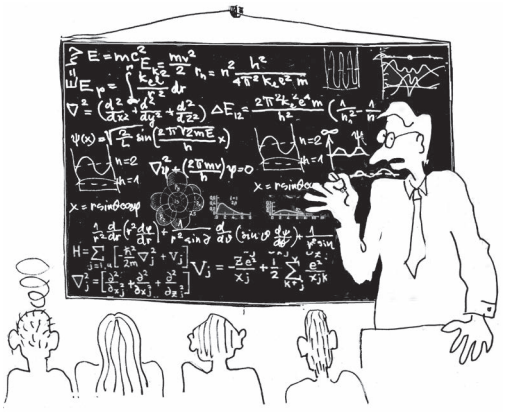


Joonis 3.15. Polaarkoordinaatides on keskseks mõisteks kaugus algpunktist, *r*, mis on ainuke pikkuse dimensiooniga muutuja. *Tõusunurk* θ mõõdetakse vertikaali *z* suhtes ja *asimuut* ϕ horisontaalsuuna y suhtes. Võrdluseks on kirjutatud potentsiaalse energia avaldis rist- ja polaarkoordinaatides.

transformeerub plussmärgiks $E - E_p$ avaldises). Selles kirjaviisis on elektriline koefitsient k_e asendatud keerukama avaldisega $1 / 4\pi\varepsilon_0$, mis ühildub elektromagnetilise lainetuse võrrandiga 2.38.

Nüüd eeldatakse, et kolmemõõtmeline lainefunktsioon avaldub kolme ühemõõtmelise lainefunktsiooni korrutisena:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi). \qquad (3.61)$$



„Ja nüüd on kõik selge."

See on füüsikaliselt väga oluline koht, eeldades et *võnkumised kolmes ruumisuunas toimuvad sõltumatult, üksteist mõjutamata*. Elektroni summaarne energia kujuneb välja *kolmesuunaliste lainete energiate summana*.

Viimane väide tundub olevat vastuolus Bohri lihtsast ühemõõtmelisest (ainult raadius) mudelist saadud tulemusega, et elektroni energiatasemete kirjeldamiseks vesiniku aatomis piisab ühest kvantarvust n (valem 3.42). Kuna eksperimendid seda ikkagi kinnitavad, siis tähendab see, et erinevates koordinaatides toimuvate võnkumiste energia summeerub, mistõttu Bohri n ei ole mitte radiaalsete lainete arv Schrödingeri mudelis, vaid mitmes koordinaadis võnkuvate lainete summaarne arv.

See, et võrrand 3.57 laheneb, kui kolme ühesuguse, ruumilist pikkusedimensiooni kandva koordinaadi x, y, z asemel kasutada polaarkoordinaate r, θ, ϕ ei ole ainult matemaatiline võte, vaid tähendab hoopis teistmoodi mõtlemist elektroni lainetusest. Lained ei levi enam ristiläbi potentsiaaliaugu, peegeldudes tagasi selle seinalt, kus potentsiaalne energia kerkib kauguse suurenedes tuumast (joonis 3.13) – nii nagu kujutlesime toimuvat sileda põhjaga „potentsiaalikaevus". Üheks tagasipeegeldavaks seinaks on tõesti seesama aatomi välise mõõdu kasvades kasvav potentsiaal, kuid teine peegeldav „sein" on aatomituuma kohal, kus potentsiaal läheneb miinus lõpmatusele – seal, kus *r koordinaattelg lõpeb*. Nulli või negatiivset raadiuse väärtust ei saa olla. Seetõttu on võrrandi radiaalne lahend tegelikult saadud, *ekstrapoleerides raadiust nullväärtuse* lähedale, millal potentsiaalne energia läheneb negatiivsele lõpmatusele ja kineetiline vastavalt positiivsele lõpmatusele. Eksponendi tegur valitakse võrdne Bohri esimese raadiusega valemis 3.39 ja lahendit normeerivad konstandid (tabel 3.3) valitakse arvestusega, et elektroni leidmise tõenäosus üle kogu aatomi ruumi oleks võrdne ühega.

Radiaalse liikmega seotud keerukusi tasakaalustab mõlema nurgamuutuja lihtsam füüsika: kuna nendes koordi-

naatides toimuvas lainetuses kaugus tuumast ei muutu, siis on võnkumised harmoonilised, niisugused, nagu need olid lameda põhjaga potentsiaalikaevus (joonis 3.13). Erinevus potentsiaalikaevust on aga see, et *mingit potentsiaalikaevu ei ole* – nurgakoordinaatide muutudes potentsiaal ei muutu. Lained ringlevad ja *ei peegeldu kusagilt* – elektron tiirleb lainetades nagu kujutlesime joonisel 3.9. Teiselt poolt – meie ettekujutuses on mateeria lainetus ju elektromagnetiline, aga elektron ei tiirle valguse kiirusega. Seega võnkleb ka nurgakoordinaatides ikkagi *kahe vastassuunaliselt leviva laine summana kujunev seisev laine*, millel peab olema täisarv lainepikkusi täisringi kohta – sellest tuleneb siis võnkeenergia kvantiseeritus ka nurgakoordinaatides (seda, et ühemõõtmelisse potentsiaaliauku paigutub täisarv seisvaid poolaineid, samal ajal, kui täisringile mahub täisarv seisulaineid, selgitasime ka lõigus 3.14). Aga nurgakoordinaatide lainetus ei seisa täielikult paigal, vaid siiski ringleb, omades nullist erinevat pöördeimpulssi. Aatomi kvantmehaanikas on elektroni lainetuse energeetika üldises vastavuses Bohri aatomimudeliga. Uus on aga see, et lainepikkuste sobivus aatomi mõõtmesse määrab ära võimalikud, *kvantiseeritud energianivood*, ja lainete kuju määrab *orbitaalid*, mis kirjeldavad elektroni esinemise tõenäosustihedust ruumis.

Et võnkumised toimuvad kolmes koordinaadis sõltumatult, siis tuli valida, kuidas üldises keemias edasi minna: kas hakata elektroni energiat kirjeldama kolme komponendi summana või katsuda leida üks arv, *kirjeldamaks energia koguväärtust, ja lisada sellele teised arvud,* näit*amaks, kuidas see energia on jaotunud erinevates koordinaatides toimuvate võnkumiste vahel*. Lähtudes keemia praktikast, valiti teine suund, mis tähendab, et Schrödingeri n tõlgendub laiemalt kui Bohri n, kuigi mõlemad tähendavad elektroni energia mõttes ühte ja sedasama.

Kui Bohri mudelis oli võimalik elektroni orbiiti ette kujutada seal *ringlevate* lainete arvu ja lainepikkuse abil, siis Schrödingeri mudelis algab lainetamine *mitteringlevalt* (ainult radiaalsuunas), millele lisanduvad *ringlevad lained*. Selle asemel, et kaks kvantarvu n ja l väljendaks kumbki lainete arvu kahes ristiolevas suunas – üks radiaalsuunas ja teine nurgamuutuja suunas – matemaatiliselt seatakse n näitama summaarset lainete arvu ja l näitama, kuimitu neist lainetest ringlevad. Siinkohal oleme veel lahtiseks jätnud, kas ringlemine toimub tõusunurga θ või asimuudi ϕ suunas, sest füüsikaliselt on mõlemad koordinaadid ekvivalentsed – energia *skalaarse väärtuse* mõttes ei ole vahet, kummas koordinaadis võnkumised toimuvad. Kuna aga kaks kõnealust nurgakoordinaati on omavahel risti, siis määrab tugevam lainetus ühes või teises suunas aatomi paigutuse suuna – täpsemalt tema *pöördeimpulsi vektori suuna*.

Ka siin tuli lähtuda praktikas mugavamast valikust, eraldades energia ja suuna parameetrid: aatomi energiat määravas üldlahendis pandi kõik lained tõusunurga θ suunale, nende arvu näitab kvantarv l. Seega on n ja l kaudu määratud aatomi

kõigi lainete summaarne energiatase. Ometi on kolmas koordinaat olemas ja kuigi talle energeetilist võimet ei ole jäetud, määrab ta nurgamuutujates toimuvate võnkumiste suuna ruumis. Matemaatiliselt tehakse seda nii, et tuuakse sisse asimuudi ϕ suunaline laine, mis $\Theta(\theta)$ $\Phi(\phi)$ korrutise kaudu normeerib, missuguses ϕ suunas θ-suunalised võnked tugevamini ja nõrgemini esindatud on.

Aatomi ruumilise paigutuse suund ei oma tähtsust niikaua, kui aatom on tühjuses üksi. Aga niipea, kui ruumi lisati magnetväli, lagunesid aatomite kiirgumise/neeldumise spektrijooned mitmeks. See näitas, et iga aatom on pisike magnetike, mille paigutus välise magnetvälja suhtes mõjutab temas toimuva lainetuse energiataset. Kolmanda kvantarvu rolliks saigi aatomis toimuvate lainetuste suuna määramine. Et see seos avastati kõigepealt välise magnetvälja lisamisel, siis sai tema nimeks *magnetkvantarv m*. Kvantarvu m erinevate väärtustega määratud lained ei muuda aatomi energiataset, vaid nende matemaatiline ülesanne on moduleerida aatomis θ suunas ringlevat elektronilainet, määrates ära, kui suur on elektroni pöördeimpulsimomendi kui vektori projektsioon mingile väljastpoolt (näiteks magnetväljaga) ette antud ruumisuunale (joonis 3.16).

Mõiste *pöördeimpulss* (ka *impulsimoment*) on meile juba tuttava *liikumishulga* ehk *impulsi* $p = mv$ vaste ringtrajektoori (või üldisemalt igasuguse kõverjoonelise trajektoori) korral ning tema arvuline väärtus avaldub impulsi mv ja trajektoori raadiuse r korrutisena: $L = mvr$. Nagu impulss, nii on ka pöördeimpulss vektoriaalne suurus, millel lisaks arvväärtusele (mida nimetatakse *mooduliks*) on ka suund ruumis. Kui impulsi $p = mv$ suund ühtis keha kiirusvektori suunaga, siis *pöördeimpulsi vektori suund osutab pöörlemistasandist* üles- või allapoole – *vastavalt sellele, kas pöörlemine toimub päri- või vastupäeva* (joonis 3.16).

Tuletame siin meelde elektromagnetilistes lainetes vastastikku seotud ringjoonelist elektri- ja magnetvälja, mille väljatugevuse mõõt avaldub ringile keskpunktis risti suunatud vektorina (lõik 2.9). Klassikalises füüsikas omab pöördeimpulssi iga tsentraalses jõuväljas vähemalt elliptilisel orbiidil liikuv keha – suurim on see aga ringikujulisel orbiidil, näiteks Maa orbiidil ümber Päikese või elektron orbiidil ümber tuuma planetaarses mudelis. Elektroni pöördeimpulss L avaldub kvantarvu l ja Plancki konstandi h kaudu järgmiselt:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi}. \qquad (3.62)$$

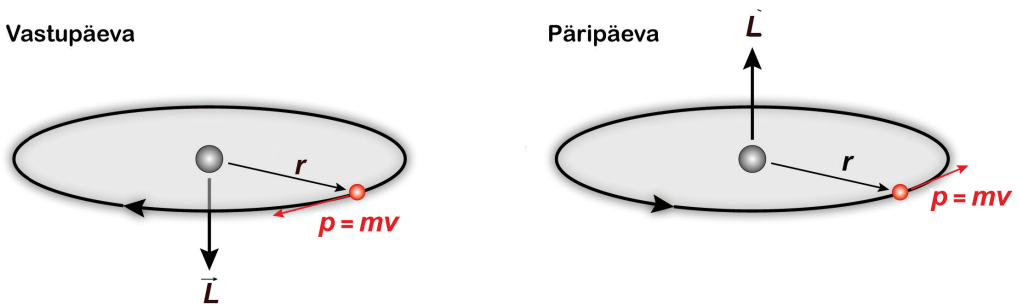
Kvantmehaanika kohaselt ei saa võnkuv süsteem võtta igasuguseid nurki mingisuguse ruumisuuna suhtes (sellega ka energiaid), vaid ainult niisuguseid, mille energiad erinevad Plancki konstandi abil kvanditult (joonis 3.17).

Elu energeetikas toimuvaid keemilisi reaktsioone küll Maa magnetväli otseselt ei mõjuta, kuid magnetilise kvantarvu määratud aatomi paigutus ruumis tuleb esile molekulide moodustumisel: selles protsessis määrab kahe aatomi

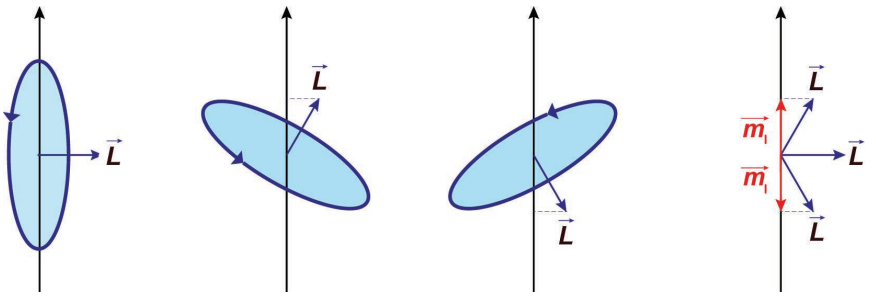
omavaheline ruumiline paigutus, missugused orbitaalid kummastki aatomist saavad omavahel kattuda, moodustamaks keemilise sideme ühises molekulis. Kui aatomis on mitu elektroni – näiteks süsiniku aatomis on neid 6 – siis sidemeid moodustavate elektronide kvantarvu *m* võimalik väärtuste arv – mis süsiniku puhul on 3 – näitab, kuidas igaüks neist asub ruumis erinevalt orienteeritult, kuigi võrdse energiaga orbitaalil.

Niisiis, selle asemel et kolm kvantarvu igaüks näitaks lainete arvu mingi koordinaattelje suunas, on tänapäevases vesiniku aatomi mudelis needsamad kolm kvantarvu omavahel kombineeritud nii, et *n* näitab *summaarset lainete arvu*, *l* seda, *kuimitu neist lainetest ringlevad*, ja *m* näitab, *kuimitmes ruumilises asendis* niisugune struktuur võib paigutuda (magnetväljaga või naaberaatomi suhtes) suunatud telgede suhtes.

Selle jutu tõlkimine matemaatilisse keelde tähendab kvantarvude (võngete arvu) vaheliste seoste sisseviimist juba järgmistesse, võrrandist 3.60 tuletatud ühedimensionaalsetesse diferentsiaalvõrranditesse 3.63–3.65. Nagu ülal selgitatud, valitakse energiat määravate lainete kandjaks tõusunurk θ. Piltidel tähendab see, et aatomite kuju on keerukam *z*-suunas (püstiselt), võrreldes horisontaalse ristlõikega. Näiteks võib vertikaalsuunas toimida laine, mis annab aatomile vertikaaltasandis 8-kujulise ristlõike, horisontaalne ristlõige aga säilitab ringi kuju, kuigi samahästi võiks 8-kujulisus väljenduda ka horisontaaltasandis.



Joonis 3.16. Ringtrajektooril liikuva osakese pöördeimpulss *L* klassikalises füüsikas. Pöördeimpluss $L = mvr$ (vektori pikkus) on suunatud risti pöörlemistasandiga ning vaatab üles, kui ringliikumine toimub vastupäeva, või alla, kui see toimub päripäeva (nn *kruvi reegel*).



Joonis 3.17. Orbitaalkvantarvu ja magnetkvantarvu *m* seos. Kuna pöördeimpulss *L* on vektor (tähistatud noolekesega), on tal lisaks pikkusele (moodulile) ka orientatsioon ruumis. Viimast iseloomustab pöördeimpulsi vektori projektsioon *z*-teljel (millest lähtudes arvestatakse nurk θ), mis on määratud magnetkvantarvu *m* väärtuse ja märgiga.

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d^2\phi} + m^2\Phi(\phi) = 0$$

$$\frac{1}{sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right) - \frac{m^2\Theta(\theta)}{sin^2\theta} + l(l+1)\Theta(\theta) = 0$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}R(r) + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R(r) = 0$$

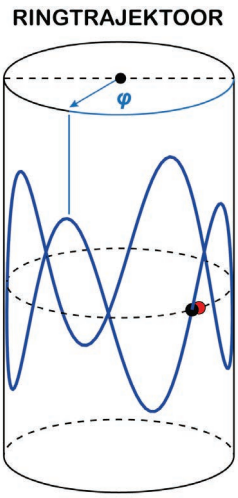
(3.63; 3.64; 3.65)

Võrrandites 3.63–3.65 on kvantarvud *m* ja *l* , mis algsest Schrödingeri võrrandist 3.60 puudusid, olulised parameetrid, sest need võrrandid lahenduvad ainult *m* ja *l* täisarvuliste väärtuste korral (*m* ei ole elektroni mass, viimane on m_e!). Füüsikaliselt määrab kvantarv *l* ära ringtrajektooril liikuva elektroni pöördeimpulsi arvulise suuruse *L* (valem 3.62), lainemehaanikas näitab see tõusunurga suunaliste lainete üldarvu. Kvantarv *m* näitab ringleva elektroni pöördeimpulsi kui vektori *z*-telje suunalise komponendi (projektsiooni) arvulist suurust (joonis 3.17). Matemaatiliselt aga avaldub see harmooniliste lainetena asimuudi ϕ suunas, mis energiat ei lisa, vaid $\Phi(\phi)$ $\Theta(\theta)$ korrutises annavad erineva kaalu asimuudi nurkadele, milles *tõusunurga-suunalised lained tugevamini või* nõrgemini avalduda võivad. Seega on ϕ-suunalistel lainetel ainult θ-suunaliste lainete avaldumist lubav või keelav (normeeriv) toime, energeetilised võnkumised toimuvad vaid θ suunal.

Raadiusesuunaliste lainete arv ei esine aga võrrandis, vaid tuleb sisse lahendi ääretingimustest (nii nagu võrrandis 3.55). Seega, võrrandi 3.64 võib küll lahendada igasuguste *l* väärtuste jaoks, tegelikult võimalikud *l* väärtused saab aga teada alles pärast võrrandi 3.65 lahendamist. Kui need kolm võrrandit on eraldi ära lahendatud, annab leitud funktsioonide $R(r)$, $\Theta(\theta)$, ja $\Phi(\phi)$ korrutis tervikliku lainefunktsiooni, mille ruut

kirjeldab elektroni leidmise tõenäosust igas ruumipunktis tuuma ümber. Kuna nende võrrandite lahendamise tehnika jääb väljapoole selle raamatu piire, tutvume siin vaid lahendite enestega.

Kolmest võrrandist on kõige lihtsamini lahenduv ϕ-suunaline võrrand 3.63, sest ringtrajektooril on potentsiaalne energia konstantne – seega on meil tegemist seisva lainega horisontaalsel põhjal, aga konstantse potentsiaali raadiuse suunalises augus määrab orbitaali üldine kaugus tuumast. Seintelt tagasi peegeldumist ringtrajektooril ei toimu, vaid ääretingimuseks on siin see, et *ringile peab mahtuma täisarv laineid* (joonis 3.18).



$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi(\phi) = 0$$

Joonis 3.18. Elektronlaine ringtrajektooril asimuudi suhtes. Seisulaine tekib sellest, et kaks võrdset lainet levivad vastassuundades, mõlemal mahub ringile täisarv lainepikkusi.

Niisiis pole üllatav, et Φ-võrrandi (3.63) lahenditeks on asimuutnurgast ϕ koos parameetriga m sõltuvad siinus- ja koosinusfunktsioonid, või siis nurgast mittesõltuv konstant (valemid 3.66).

$$m_l = +1, +2, \ldots \quad \Phi_+ = \frac{cos(m\phi)}{\sqrt{\pi}}$$

$$m_l = -1, -2, \ldots \quad \Phi_- = \frac{sin(m\phi)}{\sqrt{\pi}}$$

$$m_l = 0 \qquad \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{3.66}$$

Kuna see on kolmemõõtmelise lainefunktsiooni ühemõõtmeline komponent, siis seda elektroni asukoha (leidmise tõenäosuse) määrajana tõlgendada ei saa. Küll aga näitavad need lahendid, et üksnes $m = 0$ juhul on lainefunktsioon „pealt vaadates“ (ehk tema ristlõige xy-tasandil) konstantne. Lihtsalt on tõlgendatavad ka väärtused $m = \pm 1$, kus xy-tasandil on üks laine. Vesiniku ergastumisel tasandile $n = 2$, samuti teise perioodi elementide (B...C, N, O…Ne) jaoks oleks m väärtused +1, –1 või 0 ekvivalentsed nende ainsa võimaliku nurgasuunalise võnke paigutumisega ruumis x, y või z suunale – seega aatomi kolmele võimalikule asendile ruumis. Et bioloogiliselt ongi kõige tähtsamad C, N ja O, siis nende elementide jaoks võib nurgamõõtmes lainetavat valentselektroni vaadelda ruumis kolmel viisil paigutuva 8-kujulise orbitaalina. Nende, süsiniku keemias oluliste nn *p-orbitaalide* korral, mida on kokku kolm ja millele vastavad kvantarvu m väärtused +1, –1 ja 0, on Φ-osa lahendid võrdelised $cos\phi$ ($m = +1$), $sin\phi$ ($m = -1$) ja konstant ($m = 0$). Viimasel juhul Φ-osa lahend ei

sõltu nurgast ϕ üldse – aatomil on pealtvaates ühtlane elektrontihedus. Arvuliselt suuremate m väärtuste jaoks aga ei pruugi energeetilise efekti kontsentreerimine ainult tõusunurga mõõtmesse täiesti korrektne olla. Tähele tuleb panna vastuolu, et potentsiaaliaugus seisev laine (Schrödingeri aatomimudeli põhieeldus) omab ikkagi ringlevale elektrivoolule omast magnetmomenti (eksperimentaalselt tõestatud nähtus), milles avaldub mateeria lainelise ja korpuskulaarse oleku duaalsus.

Võrreldes asimuudi ϕ suunaga on polaarnurga θ suunas toimuvaid võnkumisi kirjeldava võrrandi 3.64 lahendamine palju keerukam. Nagu konstantsel potentsiaalse energia tasemel oodatud, on lahendiks küll koosinusfunktsioon, kuid selle keerukal astmete summa kujul (nn Legendre'i polünoomid, Prantsuse matemaatiku Adrien-Marie Legendre'i (1752–1833) järgi), mis arvestab kvantarvu m moduleerivat mõju. Oluline on jällegi see, et füüsikalisi ääretingimusi rahuldaval kujul eksisteerivad need lahendid ainult siis, kui võrrandis 3.64 esinev parameeter omab täisarvulisi väärtusi $l = 0, 1, 2, \ldots$ (tabel 3.2).

Elektroni pöördeimpulss ja teda iseloomustav orbitaalkvantarv on oluline parameeter keemia jaoks, kuna ta määrab ära orbitaali kuju ning mõjutab seega aatomitevaheliste keemiliste sidemete moodustumist ja sidemetevahelisi nurki. Vastavalt kvantarvu l väärtusele jaotatakse orbitaalid klassidesse, mida tähistatakse järgmiselt:

$l = 0$	*s-orbitaal*
$l = 1$	*p-orbitaal*
$l = 2$	*d-orbitaal*
$l = 3$	*f-orbitaal*

Tabel 3.2. Schrödingeri võrrandi Θ-osa lahendid orbitaalkvantarvu l väärtustel 0 kuni 2. Igale orbitaalkvantarvu l väärtusele vastab $l + 1$ kvantarvu m väärtust, millest igale vastab üks kindel lahend. Igale l ja m kombinatsioonile vastavat lahendit tähistab alaindeks, kus esimene number vastab orbitaalkvantarvu l ja teine number magnetkvantarvu m väärtusele (ühes märgiga).

l	m_l	orbitaal	lahend
0	0	s	$\Theta_{00} = \frac{\sqrt{2}}{2}$
1	0	p_z	$\Theta_{10} = \frac{\sqrt{6}}{2}cos\theta$
1	±1	p_x, p_y	$\Theta_{1\pm1} = \frac{\sqrt{3}}{2}sin\theta$
2	0	d_{z^2}	$\Theta_{20} = \frac{\sqrt{10}}{4}(3cos^2\theta - 1)$
2	±1	d_{xz}, d_{yz}	$\Theta_{2\pm1} = \frac{\sqrt{15}}{2}sin\theta \cdot cos\theta$
2	±2	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	$\Theta_{2\pm2} = \frac{\sqrt{15}}{4}sin^2\theta$

Sfäärilis-sümmeetrilisel *s*-orbitaalil, millel $l = 0$, paikneval elektronil pöördeimpulss puudub. Klassikalise füüsika analoogiat silmas pidades tähendaks see ringikujulise orbitaali venimist elliptiliseks kuni piirini, kus tiirlemine asendub võnkumisega. Väga täpselt lähenedes tähendaks see, et kaks omavahel võnkuvat keha peaks põrkuma. Kui aga võnkeamplituud on palju suurem kui kehade ristlõiked, asendub põrkumine väga lähedalt möödumisega ja pöördeimpulss on ikkagi nullilähedane. Kvantmehaanikas on *s*-orbitaalil võnkumine stabiilne elektroni laineomaduste tõttu – elektron lihtsalt *lainetab aatomi välismõõdust tuumani ja tagasi*.

Kõigi teiste orbitaalitüüpide korral on kvantarvul l nullist erinev täisarvuline väärtus ja järelikult omab neil orbitaalidel paiknev elektron nullist erinevat pöördeimpulssi. Viimane toob kaasa tsentrifugaaljõu, mis töötab vastu tuuma ja elektroni vahelisele kulonilisele tõmbejõule, tõugates elektroni tuumast eemale (lõik 3.10). Pöördeimpulsi sellise tsentrifugaalse toime tõttu on nullist erineva orbitaalkvantarvuga orbitaalidel (näiteks *p*- ja *d*-orbitaalidel) paikneva elektroni tuumale lähedal esinemise tõenäosus vastupidiselt *s*-orbitaalile nullilähedane, samal ajal need orbitaalid ulatuvad *s*-orbitaaliga võrreldes ka tuumast kaugemale. Viimane asjaolu on jällegi oluline keemilise sideme moodustumise seisukohalt. Nimelt näeme järgnevas, et süsinikdioksiidi sidumine bioloogilisse aineringesse fotosünteesi pimereaktsioonides toimub just tänu sellele, et Calvini-Bensoni tsükli ühe vaheühendi süsinikuaatomite *p*-orbitaalidel olevad elektronid on oma lõdva seose tõttu tuumaga võimelised moodustama sidet CO_2 süsinikuaatomiga.

Viimane kolmest ühemõõtmelisest komponentvõrrandist 3.65 kirjeldab võnkumisi sõltuvalt kaugusest tuumast, *r*. Selle võrrandi lahenduskäik on tehniliselt kõige keerukam seoses polaarkoordinaatide sissetoomisega – aga tänu sellele üleüldse võimalik. Meie lihtsas lapiku põhjaga potentsiaaliaugus, kus lained olid harmoonilised (siinused), oli potentsiaal lõpmata suur augu kahel äärel, $x = 0$ ja $x = A$, ühtlaselt null aga nende äärte vahel. Me võrdlesime toda kandilist potentsiaaliauku aatomiga, kus potentsiaal langes sügavale *augu keskel ja* jäi kõrgeks äärtes – aga x-teljele me seal väärtusi ei asetanud (joonis 3.13). Matemaatika andis lihtsa lahendi kandilise põhjaga augule, kus siinusfunktsiooni argument oli null ühes ääres, kui $x = 0$, ja π teises ääres, kui $x = A$.

Lainefunktsiooni muutujate eraldamise võimalusest lähtudes pidime aga polaarkoordinaadid paigutama nii, et $r = 0$ potentsiaaliaugu keskel. Selle tulemusena *r koordinaadi järgi* potentsiaalne energia algab väärtusel $-\infty$, kui $r = 0$, ja lõpeb väärtusel null, kui $r \to \infty$. Polaarkoordinaatides esitatud potentsiaaliaugu üks äär on aatomi tsentris ($r = 0$) ja teine äär kaugel aatomi välispiiril. Nii tugevasti ebasümmeetrilises potentsiaaliaugus ei maksa loota, et lainefunktsioon oleks null selle mõlemas ääres – juba sellepärast, et raadiuse nullile lähenedes kineetiline energia (mis kasvab poole võrra potentsiaalse kahane-

misest, valem 3.25) läheneb lõpmatusele. Lainevõrrandi tingimuse kohaselt tähendaks see lainepikkuse lähenemist nullile (valem 3.58, joonis 3.14).

Niisugune matemaatiliselt ebamugav ääretingimus $r = 0$ juures muudab võimatuks siinusfunktsiooni kasutamise lainefunktsiooni radiaalosa lahendina. Lahendi kandidaadiks jääb üle vaid teine funktsioon, mille teine tuletis on proportsionaalne tema enesega – see on eksponentfunktsioon. Kuigi eksponentfunktsioon on ühtlaselt sumbuv, saab eksponentides lainetust konstrueerida, kasutades tõusva faasi reprodutseerimiseks korrutist $r \cdot \exp(-r)$, nii nagu see lahendite tabelis 3.3 ka näha on. Niisugused eksponentide real põhinevad polünoomid on matemaatikas põhjalikult läbi uuritud (nn Laguerre'i polünoomid, Prantsuse matemaatiku Edmond Laguerre'i (1834–1886) järgi).

Nii nagu võrrandites 3.63 ja 3.64, eksisteerivad ka võrrandi 3.65 lahendid ainult siis, kui nende lahendumiseks vajalik kvantarv n omab täisarvulisi väärtusi $n = 1, 2, 3, \ldots$ Parameeter n on meile ühemõõtmelisest potentsiaaliaugust juba tuttav peakvantarv, mis vaatamata potentsiaaliaugu poollehtri moodi kujule ka siin määrab ära elektroni lainetuse koguenergia võimalikud väärtused. Lisaks sellele paneb võrrandi 3.65 lahenduskäik paika seose peakvantarvu n ja orbitaalkvantarvu l vahel. Selgub, et lahendite olemasolu nõuab lisaks peakvantarvu n täisarvulistele väärtustele veel seda, et orbitaalkvantarvu l maksimaalne väärtus oleks vähemalt ühe võrra väiksem peakvantarvu väärtusest: $l \leq n - 1$.

Schrödingeri võrrandi R-osa lahendid kvantarvude $n = 1$ ja 2 jaoks ning nendelesamadele kvantarvudele vastavad kolmemõõtmelised üldlahendid on toodud tabelites 3.3 ja 3.4. Kõrgema energiaga seisundite ($n = 3, 4, \ldots$) jaoks sisaldaksid vastavad R- ja Θ-polünoomid väga palju liikmeid. Pealegi jätkub nendest kahest kvantarvust eluprotsessides osalevate tähtsaimate aatomite H, C, N ja O kirjeldamiseks.

Tabelites 3.3 ja 3.4 toodud lainefunktsioonidele omased kvantarvud on nüüd keerukamas omavahelises seoses kui Schrödingeri võrrandi põhikujus. Nagu selgitatud, on põhjus selles, et Schrödingeri võrrandis on elektroni summaarne energia määratud kolme komponendi summaga vastavalt igas koordinaadis toimuvale võnkumisele. Keemiliste ja füüsikaliste protsesside jaoks on aga ikkagi kõige tähtsam summaarne energia, mis tegelikult ju hästi kirjeldub üheainsa kvantarvuga Bohri raadiuse valemis 3.39. Järelikult oli mõistlik siduda kolmes mõõtmes toimuvad võnkumised ühise summaarse kvantarvu alla. Selleks ongi peakvantarv n, mis näitab kõigis koordinaatides toimuvate *võnkumiste energiate summat* (lainete koguarvu), kõrvalkvantarv l aga näitab, kui suur *osa summaarsest energiast* (kuimitu lainet) on jaotunud nurgakoordinaatide suunas, ekvivalentselt väljendudes elektroni tiirlemisena. Magnetkvantarv m näitab, missuguste erinevate projektsiooninurkade all võib niisugune aatom – milles elektron võib

Tabel 3.3. Schrödingeri võrrandi *R*-osa lahendid peakvantarvu väärtustel 1 ja 2. Lahendites esinev suurus a_0 tähistab Bohri raadiust väärtusega 0,529 Å (52,9 pm, valem 3.39). See kaugus määrab lainefunktsiooni eksponentsiaalse languse kiiruse kõigil *n* väärtustel, sellepärast on see valitud *aatomifüüsika pikkusühikuks*.

n	***l***	**orbitaal**	***R*(*r*)**
1	0	1*s*	$2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$
2	0	2*s*	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(2-\frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$
3	1	$2p_{x,y,z}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$

Tabel 3.4. Schrödingeri võrrandi terviklahendid vesiniku aatomis oleva elektroni jaoks. Terviklahend on igale kvantarvude *n*, *l* ja *m* kombinatsioonile vastava *R*-, *Θ*- ja *Φ*-võrrandi lahendi korrutis. Iga kvantarvude kombinatsioon ja neile vastav lahend vastab ühele orbitaalitüübile.

n	***l***	**orbitaal**	
1	0	1*s*	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$
2	0	2*s*	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(2-\frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$
2	1	$2p_x$	$\psi_{2px} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot sin(\theta) \cdot cos(\phi)$
2	1	$2p_y$	$\psi_{2py} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot sin(\theta) \cdot cos(\phi)$
2	1	$2p_z$	$\psi_{2pz} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot cos(\theta)$

Märkus. *Tervikliku lainefunktsiooni (*$\Psi = R\,\Theta\,\Phi$*) dimensioon on* $\mathrm{m}^{-3/2}$ *(*m *tähistab pikkuseühikut).* Ψ^2 *on siis dimensiooniga* m^{-3}*. Tõenäosus elektroni leidmiseks ruumalaelemendis* dV *on* $\Psi^2 dV$ *ehk* $\mathrm{m}^{-3} \cdot \mathrm{m}^3$ *ehk dimensioonitu suurus. Lainefunktsioone kirjeldades tuleb kasutada sedasama pikkusühikut, milles antakse Bohri raadiuse* a_0 *väärtus.*

tiirelda eri suundades – paigutuda näiteks ruumis oleva magnetvälja või molekulis naaberaatomi määratud eelissuuna suhtes. Niisugusest loogikast tulenebki, et võrrandid Θ ja Φ jaoks *sisaldavad juba ise* mingeid täisarve, mis on allutatud täisarvule n, mis aga ei sisaldu R võrrandis, vaid tuleneb selle lahenduvuse tingimusena. See alluvuste jada on järgmine.

Peakvantarv n võib omada positiivseid täisarvulisi väärtusi alates ühest: $n = 1, 2, 3, ...$ Füüsikaliselt n näitab lainete *koguarvu raadiuse r ja tõusunurga θ suunas kokku*.

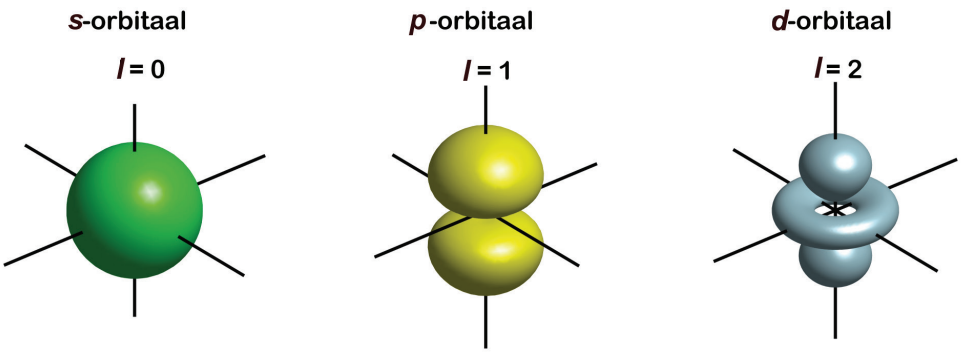
Orbitaalkvantarv l võib omada positiivseid täisarvulisi väärtusi 0, 1, 2, ... kuni $n - 1$. Orbitaalkvantarv näitab, mitu lainet summast n on tõusunurga θ suunas. Niisugust seost elektroni koguenergiat määrava peakvantarvu ja tema pöördeimpulssi määrava orbitaalkvantarvu vahel põhjendas Eesti füüsika *grand old man* Harry Õiglane on oma 1963. aasta aimeraamatus „Mikromaailma sügavusse" järgmiselt: „Piltlikult võiks öelda, et peakvantarv määrab elektroni energia, mis on tingitud elektroni kaugusest tuumast. Orbitaalne kvantarv annab aga elektroni tiirlemiskiiruse (täpsemalt, tiirlemisest tingitud pöördeimpulsi). Niipea, kui peakvantarv on fikseeritud, ei saa elektroni pöörlemiskiirus olla liiga suur, sest elektron võiks aatomist välja lennata. Sellest tulebki, et pöördeimpulssi määrav kvantarv ei saa olla kuitahes suur, vaid tema väärtuste hulk on piiratud."

Võnked asimuudi ϕ suunas seavad paika tõusunurga θ suunaliste lainete suuna ruumis ja ei muuda elektroni energiat muidu, kui aatom ei asetse välises magnetväljas. Sellepärast ei ole asimuudisuunalisi laineid energiat määravate lainete hulka loetud ja kvantarvu m nimetatakse magnetkvantarvuks. Tema lubatud väärtused on allutatud orbitaalkvantarvu l väärtustele ja need võivad olla vahemikus $-l...0...+l$. Kvantarv m näitab l-ga määratud summaarse *pöördeimpulsimomendi* võimalikke projektsioone mingile (näiteks magnetväljaga määratud) suunale. Reeglistiku kokkuvõte on järgmine:

$n = 1, 2, 3, 4, ...;$
$l = 0, 1, 2, ..., n - 1$ (keemias tähistatakse vastavaid orbitaale $s, p, d, f, ...$);
$m = 0, \pm1, \pm2, ..., \pm l.$

Elektroni kirjeldamiseks seisulainetena kasutas Schrödinger võnkumiste diferentsiaalvõrrandit, milles asendas ajakoordinaadi ruumikoordinaatidega. Selle tulemusena omandas elektroni lainefunktsioon nii positiivseid kui ka negatiivseid väärtusi, nagu see võnkumistele on omane. Sidumaks lainefunktsiooni elektroni asukohaga ruumis, tegi suure töö Saksa füüsik Max Born (1882–1970, Nobeli auhind 1954), kes kõigepealt vabanes negatiivsetest väärtustest, võttes lainefunktsiooni ruutu, ja normeeris siis Ψ^2 nii, et selle integraal üle kogu aatomi ruumi võrdub ühega. Selle idee kohaselt kujutab lainefunktsiooni ruut *elektroni leidmise tõenäosustihedust*, ehk diferentsiaal $\Psi^2(r, \theta, \phi)dV$ on dimensioonitu suurus – tõenäosus leida elektron ruumiosas dV asukohaga (r, θ, ϕ).

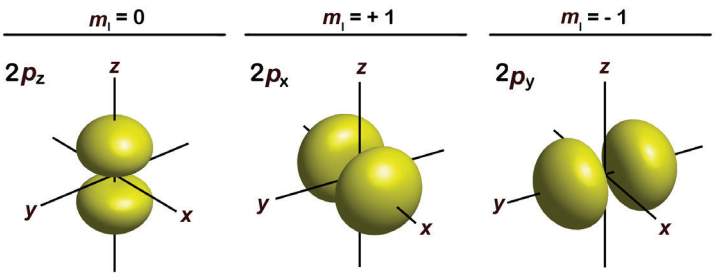
Selle ettekujutuse kohaselt *lainefunktsiooni ruut kirjeldab elektroni orbitaali* – see on ruumiline kujund, mille sees on elektron laiali jaotunud. Et aga lainetena ulatub elektroni tõenäosustihedus udupilvena kõikjale, saame orbitaali kujust rääkida vaid kokkuleppeliselt – näiteks joonistades piirpinna nii, et selle sees võib elektroni leida suure tõenäosusega, tavaliselt 90%.



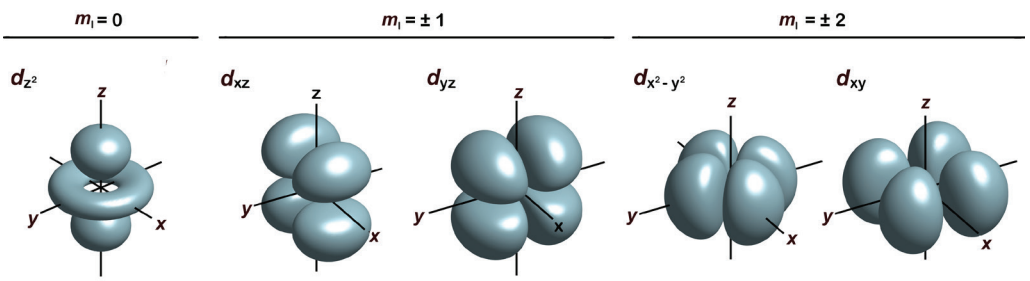
Joonis 3.19. Orbitaalkvantarv määrab ära elektronorbitaali kuju. Ainult raadiuse suunas võnkudes on orbitaalid kerakujulised ($l = 0$, *s*-orbitaal), kuigi seda suuremad mida suurem on peakvantarv n. Orbitaalkvantarvu l väärtuse kasvades suureneb tõusunurga suunas lainete arv, moodustades 8-kujulise ($l = 1$, *p*-orbitaal) või keerukama kujundi ($l = 2$, *d*-orbitaal). Orbitaali ümbritsev mõtteline piirpind on joonistatud asukohas, kus lainefunktsiooni ruudu väärtus on 10% selle maksimumväärtusest.

Schrödingeri võrrandil on palju lahendeid ja igaüks neist vastab elektroni kindlale *orbitaalile* vesiniku aatomis. Need orbitaalid erinevad üksteisest elektroni koguenergia ja pöördeimpulsi poolest, mille kvantmehaaniliselt lubatud väärtusi näitavad kvantarvud n, l ja m. Orbitaali kuju määravad kvantarvud n ja l (joonised 3.19 ja 3.20), kvantarv m määrab selle orbitaali võimalikud asendid mingi ruumis määratud suuna suhtes (nt magnetväli, joonis 3.21). Lihtsaim – kerakujuline – on orbitaal, milles lainetus toimub ainult raadiuse suunas, mõlema nurgakoordinaadi kõikidel väärtustel (raadiuse kõikides suundades) ühteviisi. Seda kirjeldavad esimesed kaks valemit ($n = 1$ ja $n = 2$, $l = 0$) tabelis 3.4. Vesiniku aatomi madalaimal energiaväärtusel $n = 1$ saab elektroni orbitaal olla vaid väike kerakene, sest selles eksisteeriv ainus laine peab olema radiaalsuunaline. Joonis 3.22 aga aitab ette kujutada, kuidas *s*-orbitaal kihistub, kui raadiusesuunaline lainete arv kasvab.

Kõrgemal energiatasemel ($n = 2$) on võimalik, et teine lainetest ($l = 1$, joonised 3.19 ja 3.20) ringleb tõusunurga θ väärtustel, joonise tasandis. Selle tulemusena muutub lainetus vertikaalsuunas 8-kujuliseks – üks täislaine ülalt alla suunas ja teine alt üles suunas. Kui verti-

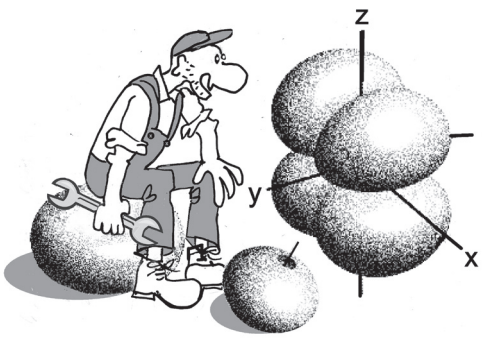


Joonis 3.20. Magnetkvantarv m määrab ära orbitaali ruumilise orientatsiooni. Näitena on toodud orbitaalkvantarvule $l = 1$ ($m = 0, +1, -1$) vastavad kolm ühesugust p-orbitaali p_z, p_x ja p_y.



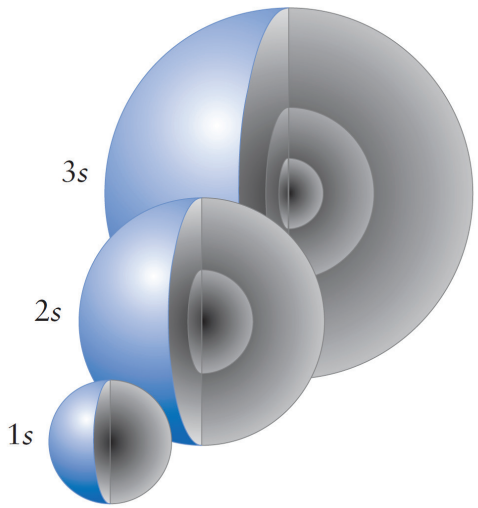
Joonis 3.21. Orbitaalkvantarvu väärtusele $l = 2$ vastavad viis m väärtust vahemikus –2 kuni +2, seega viis d-orbitaali. Koos ruumilise orientatsiooniga varieerub ka orbitaali kuju, m aga määrab igale kujule omase pöördeimpulsi vektori projektsiooni, antud juhul verikaalsuunale.

kaalsuunas on võimalik rohkem laineid ($n = 3$, $l = 2$), siis on niisugusel d-orbitaalil pais ka keskel (joonis 3.19, d-orbitaal).



Kvantmehaanik.

Joonisel 3.19 kujutatud orbitaalid on z-telje suunas „pealt vaadates" ühtlaselt ringikujulised, sest näites valisime kolmandaks kvantarvuks $m = 0$ – teisisõnu, asimuudi suunas muutusi ei ole. Kui valime $m = +1$ või $m = –1$, siis paigutame sellesama tugeva laine x- või $y$telje suunda, aga võtame selle ära z-telje suunalt, sest rohkem kui kahte tugevat lainet peakvantarvu väärtus $n = 2$ ei luba. Küll aga lubab seda näiteks $n = 3$, $l = 2$ (joonis 3.21). Sellele l väärtusele vastavad viis m väärtust vahemikus –2 kuni +2 võimaldavad konstrueerida viis $d$orbitaali, mille hulgast $m = 0$ (d_{z2} orbitaal) on lihtsaim. Asimutaalne (joonisel x- ja y-suunaline)



Joonis 3.22. Kolm madalaima energiaga s-orbitaali. Peakvantarvu *n* kasvades lainete arv kasvab, aga ka lainepikkus suureneb, viies aatomi läbimõõdu kiirele kasvule.

lainetus aga võib paigutuda veel neljal erineval viisil.

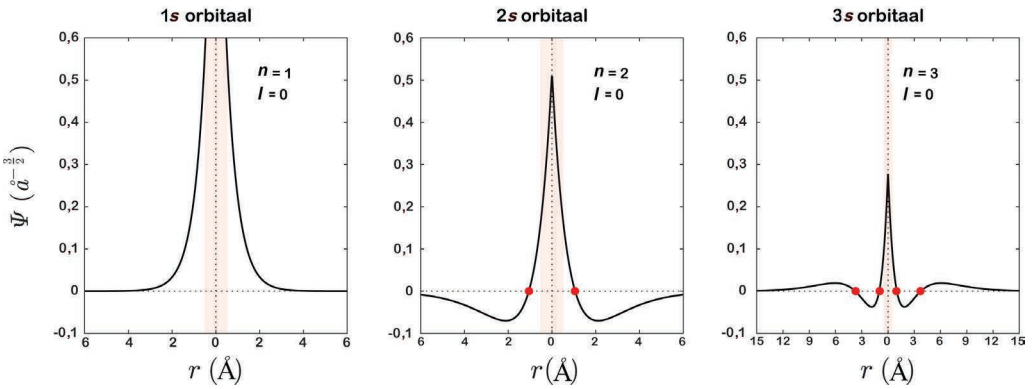
Orbitaalide kokkuleppelised piirpinnad (joonised 3.19–3.22) annavad küll ettekujutuse orbitaali üldkujust, kuid ei ava selle sisemust – ei näita, kuidas elektroni tõenäosustihedus muutub orbitaali ruumis. Tasapinnalistel joonistel saab seda näidata ristlõigete abil. Arvestades, et radiaalkoordinaat negatiivseid väärtusi omada ei saa, kujutatakse orbitaalide ristlõiked tavaliselt poole aatomi jaoks, väärtuselt $r = 0$ selle kasvamise suunas.

Meie joonisel 3.23 on aatom kujutatud läbilõikes, nii et vasakul poolel raadius väheneb kuni nullini, paremal poolel kasvab nullist kuni välispiirini. Kolmele n väärtusele vastavad s-orbitaalid ($l = 0$) on joonistatud tuumast kahele poole, andes pildi lainefunktsioonist terve aatomi piires. On näha, kuidas lainete arvu suurenedes aatomi mõõt suureneb, kuid aatomi elektrontihedus – mis nendel joonistel on näha lainefunktsiooni amplituudina – kahaneb. Lainefunktsioon laieneb ja samal ajal lameneb.

Silma torkab ka vastuolu, et lainete arvu suurenedes (n kasvades) lainefunktsiooni silmaga nähtav suurus radiaalsuunas ei kasva võrdeliselt n^2-ga – nagu kasvas aatomi mõõt Bohri mudelis – vaid aeglasemalt. Selle peamine põhjus on, et Bohri mudelis elektron tiirles ühel orbiidil, millele kontsentreerus ka kogu tema energia. Kui energia kasvas, siis vastavalt suurenes ka see orbiit. Schrödingeri mudelis jagunevad lained üle kogu aatomi ruumi. Lainete arvu kasvades mõned neist ulatuvad tuumast kaugemale, mõned aga jäävad ikkagi tuuma lähedusse.

Veel tuletame meelde, et joonisel 3.23 on kujutatud lainefunktsioon, mitte selle ruut. Lainefunktsioon ei peegelda elektroni asukohta võrdeliselt iseendaga, vaid elektroni asukoha leidmiseks tuleb lainefunktsioon võtta ruutu ja korrutada ruumalaga, mida see funktsioon katab. Tuleme selle juurde allpool, esialgu aga vaatame veel niisuguseid pilte lainefunktsioonidest, milles võnkumisi toimub nii radiaal- kui ka nurgamuutujate suunas.

Joonisel 3.24 on näidatud p-orbitaali ($l = 1$) lainefunktsiooni *radiaalosa* läbilõige. Kõigepealt torkab silma, et lainefunktsioon läbib nulli just tuuma kohal, kui $r = 0$ – olles ühel pool tuuma positiivne, vastaspoolel aga sümmeetri-



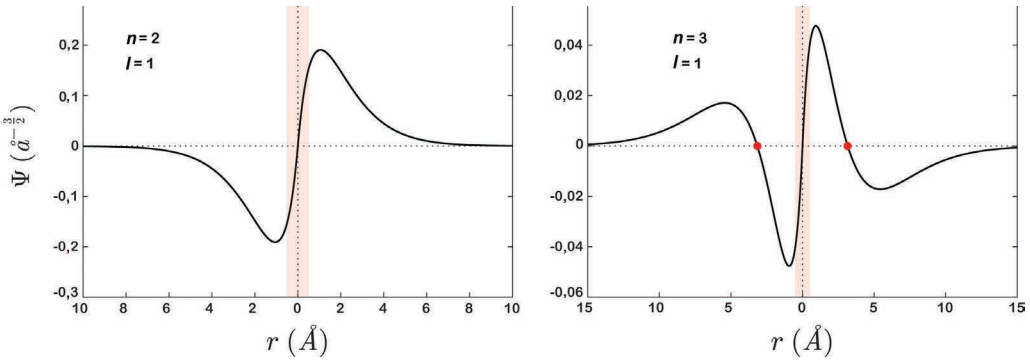
Joonis 3.23. Lainefunktsiooni radiaalkomponendi $R(r)$ sõltuvus elektroni kaugusest tuumast *s*-orbitaalides ($l = 0$). Roosaga on tähistatud piirkond vesiniku aatomi tuuma ümber, mis jääb Bohri raadiuse $a_0 = 52{,}9$ pm sisse. Punased mummud tähistavad lainefunktsiooni *sõlmpunkte* (ingl *nodal points*), kus lainefunktsioon läbib nullväärtust. Sõlmpunktide arv on ühe võrra väiksem kui lainete arv, sest esimene laine ($n = 1$) sumbub eksponentsiaalselt, jäädes positiivseks.

liselt negatiivne. Tuletame aga meelde, et elektroni leidmise tõenäosuse tihedust esitab lainefunktsiooni ruut. Võttes arvesse ka nurgakoordinaadid θ ja ϕ, saame Schrödingeri võrrandi üldkuju alusel (tabel 3.4) konstrueerida pildi, mis näitab orbitaalide $2p_x$ ja $3p_x$ ruumilist kuju (joonis 3.25). Näeme, et kui $n = 3$ ja $l = 1$ ($3p$-orbitaal), siis raadiuse suunal (kaugus tuumast) võib selgelt eristada veel üht sõlmpunkti, näitamaks kahte lainet *r*-suunas.

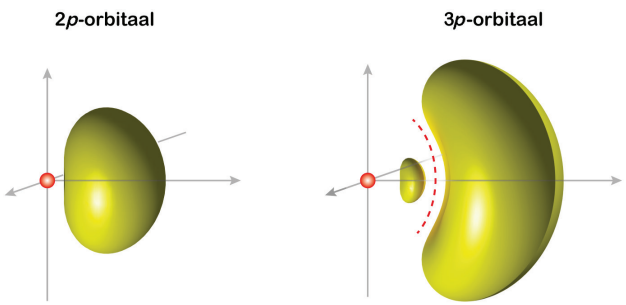
3.15.3. Elektroni leidumise tõenäosus

Oleme nüüd kirjeldanud elektroni lainefunktsioone ja orbitaale, rõhutades ka seda, et lainefunktsioon näitab küll elektroni lainemehaanilist olemust, kuid elektroni asukohta aatomis otseselt siiski mitte. Schrödinger võttis võnkumiste võrrandi (lõik 2.7) ja kirjutas sellesse aja asemele ruumikoordinaadi, tõlgendades ajast sõltumatut ruumilist võnkumist seisva lainena. Kasu seisnes selles, et kui ajast ja ruumikoordinaadist sõltuv leviva laine võrrand määrab küll laine levimise kiiruse, kuid mitte võnkesagedust ega lainepikkust (lõik 2.8), siis ruumiline võnkumiste võrrand määrab lainepikkuse vastavalt võnkuja kineetilisele energiale. Mõnevõrra müstiliseks jäi küll see, et võnkumiste võrrandi aluseks on jõu põhjustatud kiirenduse mõiste, mida aja asemel ruumikoordinaati otseselt üle kanda ju ei saa. Aga nii on kvantmehaanikaga mitmeski teises aspektis – tulemused kirjeldavad reaalsust sedavõrd hästi, et formalismi lihtsalt *tuleb uskuda*.

Eelmises lõigus juba mainisime, et lainefunktsiooni füüsikalise interpretatsiooni pakkus välja Saksa füüsik Max



Joonis 3.24. Täieliku lainefunktsiooni $\Psi(r,\theta)$ sõltuvus elektroni kaugusest tuumast aatomi läbilõikes p-orbitaalide korral (l = 1, m = 0). Erinevalt s-orbitaalist kahaneb p-orbitaali korral lainefunktsiooni väärtus tuumale lähenedes nullile ja vahetab märki tuuma läbides. Teisiti öeldult on p-orbitaalil oleva elektroni leidmise tõenäosus tuumale väga lähedal nullilähedane. Seda tingib p-orbitaalil oleva elektroni pöördeimpulss, mille tsentrifugaaljõud tõukab elektroni tuumast eemale.



Joonis 3.25. p-orbitaali sõlmpunktid ruumis. Joonisel on kujutatud läbilõige 2p- ja 3p-orbitaali kontuurpinnast (p-orbitaalid katavad täisringi nii θ- kui ka ϕ-koordinaadis, joonisel on kujutatud poolring). 2p-orbitaalil on üksainus sõlmpunkt aatomituumas, 3p-orbitaalil aga lisaks veel teine umbes 4 Å kaugusel tuumast (joonisel tähistatud katkendjoonega). Neis punktides on p-orbitaalil paikneva elektroni leidmise tõenäosus 0 (võrdle punaste mummude asukohta eelmisel joonisel).

Born. Borni interpretatsiooni järgi esitab lainefunktsiooni ruut Ψ^2 *osakese leidmise tõenäosuse tiheduse*. Viimane on niisugune funktsioon, et kui tema väärtus korrutada ruumalaga dV, saame osakese leidmise tõenäosuse selles ruumiosas. Lainevõrrandi lahendiks oleva funktsiooni ruut Ψ^2 näitab elektroni esinemise *tõenäosustihedust* suvalises ruumipunktis tuuma ümber, mille asukoha määravad üheselt ära kaugus tuumast ning nurgakoordinaadid θ ja ϕ. Lainefunktsiooni dimensiooni määrab ainult R-komponent, mis kujuneb välja niisugune, et selle ruut esitaks *ruumilist tõenäosustihedust* – tõenäosust leida elektron *ruumalaühi-*

kus. Kuna tõenäosus on dimensioonitu, siis tõenäosus ruumalaühiku kohta on dimensiooniga (ruumala)$^{-1}$ ehk (pikkus)$^{-3}$. Küsides elektroni leidmise tõenäosust mingis ruumiosas, korrutame lainefunktsiooni ruudu ruumalaga ehk (pikkus)^3-ga, saades dimensioonitu tulemuse – tõenäosuse. Tuletame meelde, et mõiste *tõenäosustihedus* tuli ette ka valguse lainepikkuste spektris ja tuleb järgmises peatükis ette molekulide kiiruse Maxwelli jaotuses – ega asjata nimetada teda ka tõenäosuse *jaotuseks* ehk *jaotusfunktsiooniks*. Schrödingeri aatomimudelis tähendab elektroni ruumiline tõenäosustihedus $\Psi^2(r, \theta, \phi)$ niisugust funktsiooni, mille korrutis ruumalaelemendiga $dV(r, \theta, \phi)$ sealsamas kohas annaks *tõenäosuse* elektroni leidmiseks just selles ruumalaelemendis. Vaatleme seda seost vesiniku aatomi 1*s*-orbitaali näitel, kus tõenäosustihedus sõltub ainult elektroni kaugusest tuumast, aga mitte nurkadest θ ja ϕ.

1*s*-orbitaalil olev elektron võib põhimõtteliselt paikneda suvalisel kaugusel tuumast. Ometi ei ole mõttekas küsida tõenäosust elektroni viibimiseks mingil täpselt määratud konkreetsel kaugusel, sest vastus sellele oleks – null. Olukord on sarnane nagu lõigus 4.14 gaasimolekulide kiiruste jaotusest rääkides – mõttetu on küsida, kui suur osa molekule omaks kiirust täpselt 400 m s^{-1}. Vastus sellele küsimusele on samuti null – selliseid molekule ei olegi (nende leidmise tõenäosus on null). Kõikide jaotusfunktsioonide puhul saab küsida ainult tõenäosust mingisuguse argumentide vahemiku kohta. Näiteks on mõistlik küsida tõenäosust, et elektron paikneb tuumast mingil kaugusel asuvas ruumalaosas (joonis 3.26), aga samuti võib küsida elektroni leidmise tõenäosust kauguste vahemiku $r_1 - r_2$ või Δr või dr kohta.

Selge see, et mida suurem on valitud ruumielemendi ruumala ja mida suurem on elektroni leidmise tõenäosustihedus selles kohas (lilla fooni tihedus), seda suurem on elektroni leidmise tõenäosus selles ruumielemendis (lilla värvi *suhteline osa* kastikeses). Muidugi peab meie mõttelises katses kasutatav ruumalaelement olema isegi aatomite mõõtkavas võimalikult väike, et elektroni leidmise tõenäosustihedust saaks lugeda konstantseks kasti sees.

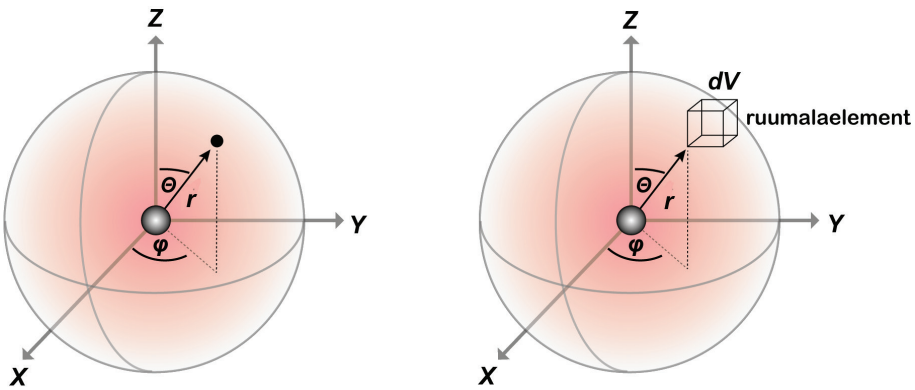
Tulles meie *s*-orbitaali juurde tagasi, on hea see, et seal sõltub elektroni tõenäosustihedus ainult koordinaadist ehk kaugusest tuumast, seetõttu võib ruumielemendiks julgelt valida ka kerakujulise õhukese kihi paksusega dr kaugusel r, küsides elektroni leidmise tõenäosust selles. Selline kiht katab kõik kauguste r kuni $r + dr$ vahele jäävad ruumipunktid nurkade θ ja ϕ kõigi võimalike väärtuste korral (joonis 3.27).

Teades, et kera pindala on $4\pi r^2$, on piisavalt õhukese kerakujulise kihi ruumala

$$dV = 4\pi r^2 dr.$$

Elektroni leidmise tõenäosus sellises õhukeses kihis on järelikult

$$P = 4\pi r^2 \Psi^2 dr,$$

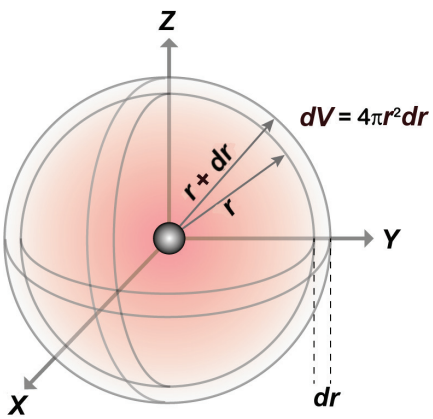


Joonis 3.26. Ruumipunkt koordinaatidega r, ϕ ja θ ning ruumalaelement samas kohas. Elektroni leidmise tõenäosust näitab lilla värvi suhteline hulk ruumalaelemedi kastikeses. Et joonisel on kogu lilla värv puistatud aatomi sisse, on elektroni leidmise tõenäosus ükskõik kus selles aatomis võrdne ühega.

mis tähendab *tõenäosust leida elektron kaugusel r tuumast, seejuures ükskõik missuguste θ ja φ väärtuste juures*. Niels Bohr leidis varemalt, et elektron ei saa tiirelda igasugusel kaugusel, vaid ainult teatud kindlatel kaugustel tuumast. Schrödingeri ettekujutuses aga elektron eksisteerib aatomis kui laine kõikidel kaugustel. Neid kahte vaadet saab ühildada, otsides seda kaugust, mille lähedal lainetavat elektroni võib leida kõige suurema tõenäosusega.

Nagu nüüd teame, kahaneb vesiniku aatomi põhiseisundis $n = 1$ lainefunktsiooni Ψ väärtus tuumast eemaldudes eksponentsiaalselt (tabel 3.4) ja selle ruut – elektroni leidumise tõenäosustihedus – kahaneb veelgi kiiremini (joonis 3.28). Võib tunduda ootamatu, aga see ei tähenda, et elektroni leidumise tõenäosus oleks kõige suurem tuumale hästi lähedal. Põhjus on selles, et tuumale „hästi lähedal“ on väga vähe ruumi, mis teeb elektroni sinna sattumise vähe tõenäoliseks.

Joonistades välja kihilise elemendi ruumala, leiame, et see kasvab ruutsõltu-



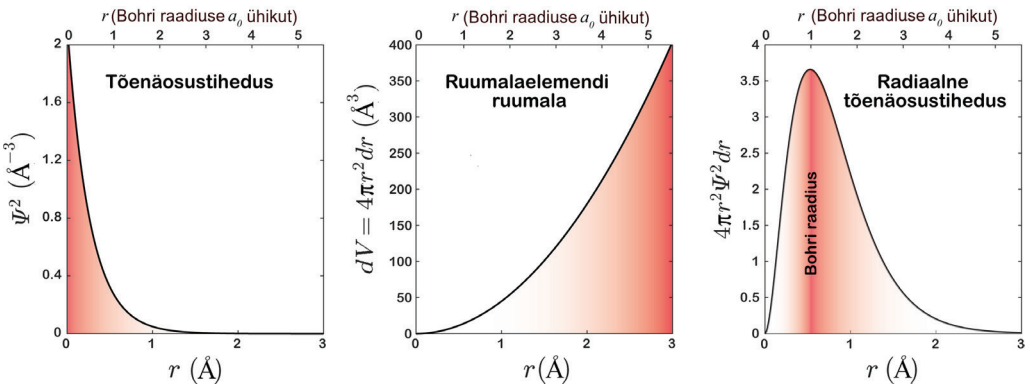
Joonis 3.27. Sfääriline ruumalaelement kujutab endast ruumipiirkonda, mis jääb raadiustega r ja $r + dr$ kontsentriliste kerapindade vahele. Sellise elemendi ruumala sõltub raadiusest, kasvades selle ruuduga r^2.

vuses raadiusest (joonis 3.28b). Elektroni sattumise meie kerakujulisse ruumikihti määrab ühelt poolt elektroni ruumiline *tõenäosustihedus*, mis kahaneb raadiuse suurenedes (joonis 3.28a), teiselt poolt aga sellele raadiusele vastava ruumalaelemendi mõõt, mis algab lausa nullist ja kasvab raadiuse suurenedes kiiresti. Neid kahte omavahel korrutades saame uue funktsiooni, mis sõltub ainult raadiusest. Seda võib nimetada *radiaalseks tõenäosustiheduseks*, sest kui korrutis $\Psi^2(r, \theta, \phi)\, dV$ andis elektroni leidmise tõenäosuse pisikeses ruumielemendis dV, mille asukoht oli määratud kolme koordinaadiga, siis radiaalne tõenäosustihedus annab elektroni leidmise tõenäosuse raadiuse väärtuse r lähedal vahemikus dr ükskõik missuguste θ ja ϕ väärtuste juures. Olles raadiuse kasvades ühe väheneva ja teise suureneva funktsiooni korrutis, omab radiaalne tõenäosustihedus maksimumi mingi r väärtuse juures, mis näitab *kaugust tuumast, mille lähedal elektron paikneb kõige suurema tõenäosusega* (joonis 3.28c) Vesiniku aatomi põhiolekus ($n = 1$) vastab see raadius Bohri arvutatud elektroni esimese statsionaarse orbiidi raadiusele 0,529 Å ehk 52,9 pikomeetrit.

Sõltuvalt radiaalsuunaliste poollainete arvust (sest suurema tõenäosustiheduse annab lainefunktsiooni nii positiivne kui negatiivne poollaine) moodustab elektron tõenäosuspilve, millel on üks, kaks, kolm või enam suurema tihedusega kohta, tuumast keskmiselt seda kaugemal, mida suurem on n. See langeb kokku Bohri aatomi analüüsil saadud tulemusega, et elektron võib tiirelda kindlatel kaugustel, seda kaugemal, mida suurem on summaarne energia. Lainemehaanika lisab aga arusaama, et elektron ei tiirle ühel kindlal kaugusel, vaid teda tuleb mõista lainetava tihedusega tõenäosuspilvena. Võtame selle lõigu kokku üldistava joonisega 3.29, kus kõrvuti on paigutatud lainefunktsiooni radiaalkomponendi kuju ja sellele vastav elektroni leidmise tõenäosustihedus.

Joonisel 3.29 on illustreeritud radiaalkomponendi R kuju sõltuvalt peakvantarvu n ja kõrvalkvantarvu l väärtustest. Oleme siin lähtunud matemaatilise lahendi r koordinaadist, mille väärtuste jada algab aatomi keskelt, kus $r = 0$. Seega, piltlikult nagu oleks siin kujutatud poolt aatomit. Terviku visualiseerimiseks tuleks kujutleda lisaks ka peegelpilti vasakule asukohast $r = 0$ (nt nagu joonisel 3.23).

Kui $n = 1$, siis on elektronil ainult üks poollaine ja see peab kindlasti olema raadiusesuunaline ($l = 0$). Tuletame meelde, et potentsiaaliaugus lainetades tekkis seisev poollaine täislaine edasi-tagasi levimisel potentsiaalibarjäärilt peegeldudes – seega võib rääkida ka täislainetest, mis θ ja ϕ koordinaatides mitte peegeldudes oleks ainuõige. Laine ei ole aga siinuseline, vaid muutub väga kõrgeks ja teravaks tuumale lähedases ruumiosas, seoses sellega, et seal potentsiaaliauk kukub kiiresti sügavaks, elektroni kineetiline energia aga vastavalt kasvab. Kui $n = 2$, siis on aatomis kokku kaks lainet. Kui $l = 0$, on need mõlemad raadiuse suunas, kui $l = 1$, on üks neist raadiuse suunas. Kui $n = 3$, on aatomis kokku kolm lainet. Kui $l = 0$,

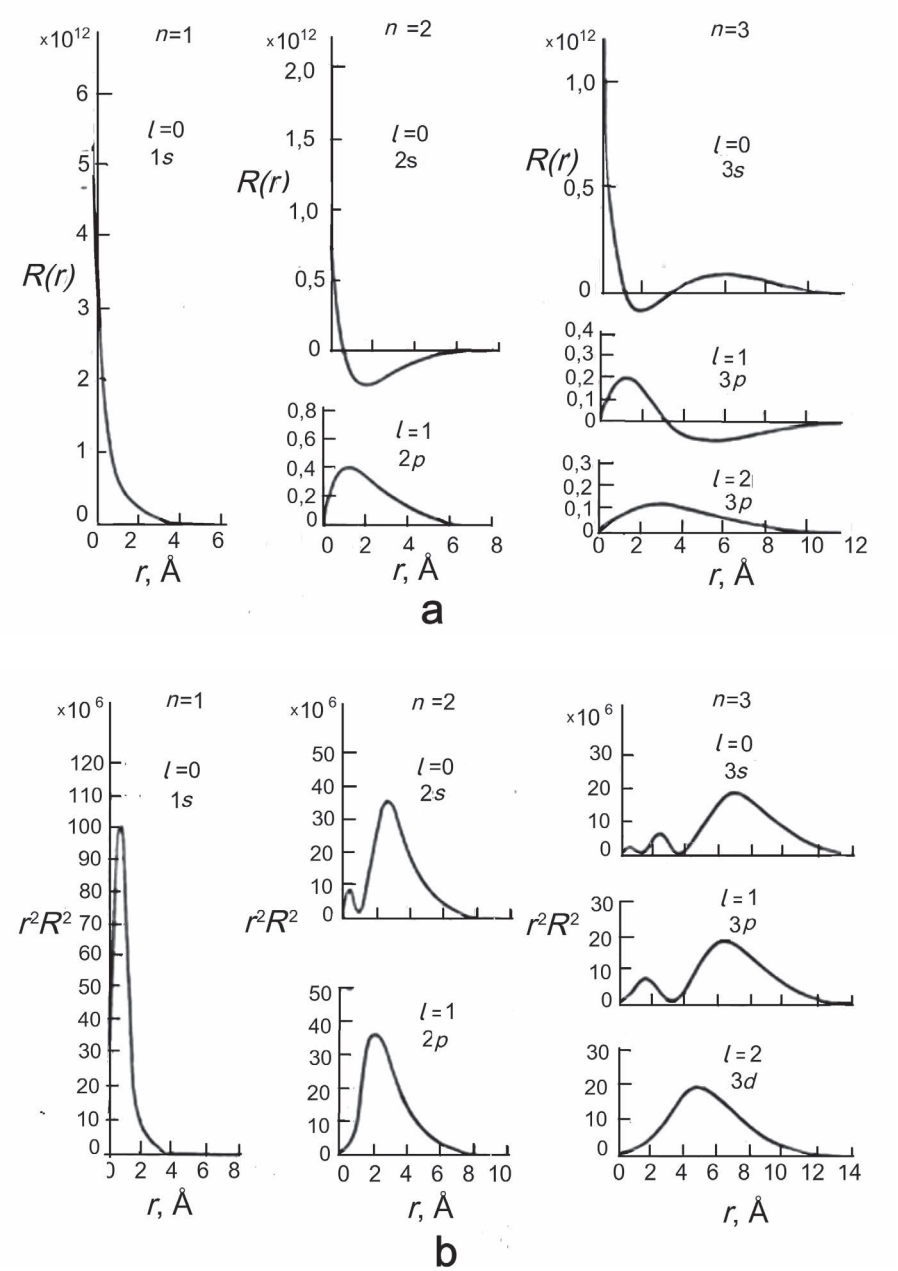


Joonis 3.28. Tõenäosustiheduse ja radiaalse tõenäosustiheduse seos 1*s*-orbitaali näitel. Tõenäosustihedus Ψ^2 kirjeldab elektroni leidmise tõenäosust ristkülikukujulises fikseeritud ruumalaelemendis, radiaalne tõenäosustihedus aga kahe kontsentrilise kerapinna vahele jäävas ruumalaelemendis. Radiaalsel tõenäosustihedusel on maksimum teatud kauguse juures tuumast. Sellest tuuma suunas kahaneb radiaalne tõenäosustihedus ruumalaelemendi kahanemise tõttu, tuumast eemaldudes aga tõenäosustiheduse Ψ^2 vähenemise tõttu.

on kõik kolm raadiuse suunas, kui $l = 1$, on kaks neist raadiuse suunas, ja kui $l = 2$, on ainult üks raadiuse suunas.

Aatom ei saa eksisteerida, kui radiaalseid laineid üldse ei ole. Kõikides *s*-orbitaalides ($l = 0$) on hästi näha, kuidas potentsiaali langemine tuuma suunas põhjustab lainepikkuse pidevat lühenemist (kineetilise energia suurenemist). Peakvantarvu n kasvades ulatuvad lainefunktsioonid tuumast järjest kaugemale. Aatomi välispiiri ei saa küll täpselt määrata, sest põhimõtteliselt katab ühe aatomi lainefunktsioon lõpmatult nõrgenedes kogu ruumi. Lainete arvu suurenedes ($n = 1, 2, 3$) kasvab lainefunktsiooni ulatus, kuid aeglasemalt kui n^2, sest lainetuse energia jaguneb samaaegselt olemasolevate lühemate ja pikemate lainete vahel.

Milleks me bioloogias tungime nii sügavale kvantmehaanikasse? Me teeme seda mõistmaks, et *ainult tänu aatomite lainelisele ehitusele on elu võimalik*. Elusstruktuurid moodustuvad keerukast aatomite süsteemist, mis seonduvad üksteisega kindlates järjestustes ja kindlates suundades. Ruumiline struktuursus on ju valgu molekuli peamine omadus. Kui kõik valku moodustavad aatomid oleksid kujult ümmargused nagu herneterad (nagu Bohri aatomi ringikujulised orbiidid), siis ei oleks aatomite sidumine kindlates suundades võimalik. Ei ole ju herneteradest võimalik kokku panna keerulisi ehitisi, küll on see aga võimalik näiteks Lego elementidest, mis ei ole ümmargused. Isegi lihtne vee molekul näeks siis hoopis teistmoodi välja, kui aatomid oleksid seotud nagu tõmbuvad ümmargused pallid. Tänu sellele, et *p*- ja



Joonis 3.29. Lainefunktsiooni radiaalkomponendid (paneel a) ja vastavad elektroni asukoha tõenäosustihedused (paneel b). Argumendiks on siin raadiuse pikkus, seega null asub aatomituumas. Aatomi läbilõike saamiseks kujutlegem peegelpilti *y*-teljest vasemale.

d-orbitaalid ($l = 1$ ja $l = 2$) moodustavad ruumilisi kujundeid, millel on väljavenitused kindlates suundades, haakuvad nendega teiste aatomite *p*- ja *d*-elektronid, moodustades kindlasuunalisi sidemeid. Niimoodi, üksteisest kindlatel kaugustel ja kindlates suundades paigutatud aatomitest ehituvad üles elusaine molekulid, nendest omakorda rakud ja koed ja organismid. Aatomite paigutus molekulis ja molekulide omavaheline haakumine määrabki selle, kuidas elusaine üles ehitatakse. Seega, elu olemust saab mõista ainult mõistes kvantmehaanika põhialuseid.

3.16. Mitme elektroniga aatomid

Oleme nüüd täpsemalt uurinud, missuguseid laineseisundeid võib vesiniku aatomi ainus elektron omada. Kuigi vesinik on üks tähtsamaid looduses esinevaid elemente, on bioloogias tähtsad ka süsinik, lämmastik, hapnik ja veel mõned raskemad elemendid. Süsinikul on kuus, lämmastikul seitse ja hapnikul kaheksa elektroni. Et lainevõrrandit saab analüütiliselt lahendada ainult kahe keha (elektron ja prooton) vastasmõju jaoks, siis suuremates aatomites elektronide orbitaale niimoodi eksponentide ja siinuste kaudu avaldada ei saa. Peamine raskus on siin elektronide omavahelise tõukumise arvestamine, mis ei ole analüütilise lahendina võimalik (küll aga võimaldavad numbrilised meetodid arvutada elektronide energiatasemeid ka keerukates aatomites ja molekulides).

Kui elektronide (ja tuumas muidugi ka prootonite) arvu mitmekordistada, tekib kohe küsimus, millega üldse on määratud elektroni individuaalsus – iga elektroni lainefunktsioon ulatub ju põhimõtteliselt üle kogu ruumi? Kas näiteks heeliumi aatomis olevad kaks elektroni paigutuvad kõrvuti ühel 1*s*-orbitaalil, ulatudes võrdselt kõikjale? Kahtlusteta on kindel see, et elektroni individuaalsusesse kuulub tema elementaarlaeng. Seega, kui ühel orbitaalil peaksid paigutuma kaks elektroni, siis kahe elektroni lainefunktsioon oleks kokku seesama mis ühe oma, välja arvatud tema kahekordse suurusega laeng – eeldades, et see ei sisalda omavahel tõukuvaid komponente.

Niimoodi elektronide arvu edasi ekstrapoleerida on ilmselt mõttetu, sest elementaarlaengute omavaheline tõukumine on katseliselt kindel. Järelikult nõuab iga elektron ka oma individuaalset orbitaali, mis teisest erineb vähemalt ühe väärtuse poolest kvantarvude *n*, *l* ja *m* hulgas. Sellega seoses mõistame, miks teadmised vesiniku aatomi ühe elektroni erinevate orbitaalide kohta aitavad meil aru saada, et *mitme elektroniga aatomites paigutuvad nendelesamadele n, l ja m väärtustega määratud orbitaalidele erinevad elektronid*. Selle mudeli kohaselt määravad elektroni individuaalsuse tema orbitaali kolm kvantarvu *n*, *l* ja *m*, ning aatomis saaks erinevaid elektrone olla niipalju, kui on nende kvantarvude võimalikke kombinatsioone. 1920-ndatel aastatel, kui arenes elektroni laineteooria,

tekkisid kohe ka esimesed kahtlused, et elektronil on siiski veel üks individuaalne omadus – veel üks kvantarv – sest aatomite keemilised omadused kordusid aeglasema perioodiga (suurema elektronide arvu järel), kui seda lubasid n, l ja m väärtused. Selleks elektroni omaduseks on tema isiklik, sisemine pöördemoment, mis sai nimeks *spinn*.

Spinni mõiste sai alguse Saksa füüsikute Otto Sterni (1888–1969) ja Walter Gerlachi (1899–1979) katsest, milles elektriliselt neutraalseid hõbeda aatomeid tulistati läbi mittehomogeense magnetvälja. Hõbeda aatomis on 47 elektroni, seega isegi kui 46 neist vastastikku neutraliseerivad oma magnetomaduse, jääb üks elektron välise magnetiga vastasmõjusse, muutes kogu aatomi lennu trajektoori. Eeldades, et elektroni magnetväli on suunatud juhuslikult, oli oodata mingit ebamäärase laiusega laiku detektori klaasplaadil. Selle asemel aga joonistusid välja kaks selgelt piiritletud ala, kuhu elektronid saabusid – sümmeetriliselt ühele ja teisele poole oodatavast keskväärtusest. See oli esimene kord, kui elektroni pöördemomendi kvantiseeritus tehti silmale nähtavaks. Tähendas see aga seda, et elektronil on veel *neljas kvantarv, mis võib omada kahte väärtust*. Et kvantseisundite omavaheline erinevus peab olema Plancki konstandi täisarv kordne, siis saab spinni kvantarv omada väärtusi $s = +1/2$ või $s = -1/2$ – sest nende arvude erinevus on täisarvuline.

Siit ei olnud keeruline edasi järeldada, et ühele n, l ja m väärtustega määratud orbitaalile võivad paigutuda kaks elektroni, mis omavahel eristuvad s väärtuse poolest – nii nagu seda Austria füüsik Wolfgang Ernst Pauli (1900–1958, Nobeli auhind 1945) formuleeris 1925. aastal: ühesuguse – nelja kvantarvu n, l, m ja s määratud – lainefunktsiooniga elektrone saab aatomis olla ainult üks, sest lainefunktsioon ongi see omadus, mis elektroni individuaalsuse määrab. Pauli printsiibi kohaselt *elektronid jaotuvad erinevate energianivoode vahel*, täites need madalamast kõrgemani. Seega mahub igale kvantarvudega n, l ja m määratud orbitaalile kaks elektroni, üks spinniga +1/2 ja teine spinniga –1/2.

Nüüd on meil käes kõik tingimused, et asuda üles ehitama paljuelektroniliste aatomite elektronkatte struktuuri: elektrone tuleb juurde lisada orbitaalidele järjekorras, madalama energiaga seisunditest kõrgemate suunas, mahutades igale orbitaalile mitte rohkem kui kaks elektroni. Teeme selle programmi läbi kuni teise perioodi ($n = 2$) kõigi nivoode täitumiseni, sest see katab ka bioloogiliselt tähtsaimad elemendid C, N, O. Pangem seejuures tähele ka keemias kasutatavat kompaktset tähistusviisi, millega näidatakse igale peakvantarvule n vastavate s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) jne nivoodel (võrdse energiaga kuid erinevate m väärtustega orbitaalidel) asuvate elektronide arvu. Tähte s on kasutatud siin kahes mõttes, spinni kvantarvuna $s = +1/2$ või $-1/2$ ja radiaalse ($l = 0$) s-orbitaali tähisena.

H: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$; tähistus $1s^1$
üks paardumata spinniga elektron, keemiliselt aktiivne.

He: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$; tähistus $1s^2$
kõik elektronid paardunud spinnidega, inertgaas.

Li: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
tähistus $1s^2 2s^1$
üks paardumata spinniga elektron, keemiliselt aktiivne.

Be: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
tähistus $1s^2 2s^2$
kõik elektronid paardunud spinnidega, vähem aktiivne.

B: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = -1$; $s = 1/2$;
tähistus $1s^2 2s^2 2p^1$
üks paardumata spinniga elektron, keemiliselt aktiivne.

C: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = -1$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = 0$; $s = 1/2$;
tähistus $1s^2 2s^2 2p^2$
Süsiniku puhul paneme tähele, et erinevad *p*-orbitaalid täituvad kõigepealt ühe elektroniga, kuni ruumi jätkub. Seega on süsinikul kaks paardumata spinniga elektroni ja ta on keemiliselt aktiivne.

N: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = -1$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = 1$; $s = 1/2$;
tähistus $1s^2 2s^2 2p^3$
kolm paardumata spinniga elektroni, keemiliselt aktiivne.

O: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = -1$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = -1$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = 1$; $s = 1/2$;
tähistus $1s^2 2s^2 2p^4$
kaks paardumata spinniga elektroni, keemiliselt aktiivne.

F: $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 1$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = -1$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = -1$; $s = -1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = 0$; $s = 1/2$;
$n = 2$; $l = 1$; $m = 0$; $s = -1/2$;

$n = 2; l = 1; m = 1; s = 1/2;$
tähistus $1s^2 2s^2 2p^5$
üks paardumata spinniga elektron, keemiliselt aktiivne.

Ne: $n = 1; l = 0; m = 0; s = 1/2;$
$n = 1; l = 0; m = 0; s = -1/2;$
$n = 2; l = 0; m = 0; s = 1/2;$
$n = 2; l = 0; m = 0; s = -1/2;$
$n = 2; l = 1; m = -1; s = 1/2;$
$n = 2; l = 1; m = -1; s = -1/2;$
$n = 2; l = 1; m = 0; s = 1/2;$
$n = 2; l = 1; m = 0; s = -1/2;$
$n = 2; l = 1; m = 1; s = 1/2;$
$n = 2; l = 1; m = 1; s = -1/2;$
tähistus $1s^2 2s^2 2p^6$
kõik elektronid paardunud spinnidega, inertgaas.

Orbitaalide täitumise järjekorrast näeme, et võrdse energiaga (sama l, erinev m) orbitaalid *kõigepealt täituvad ühe elektroniga ja alles nende võimaluste ammendumisel asub samale orbitaalile teine, vastupidise spinniga elektron* (nn Hundi reegel).

Illustratsiooniks toome elementide perioodilise süsteemi tabeli, mis näitab orbitaalide täitumise järjekorda kõigi n väärtuse jaoks. Põhimõte on see, et s-orbitaalidele ($l = 0$) mahub kaks elektroni: $2 \cdot (m = 0)$; p-orbitaalidele ($l = 1$) mahub kuus elektroni: $2 \cdot (m = -1, 0, +1)$; d-orbitaalidele ($l = 2$) mahub kümme elektroni: $2 \cdot (m = -2, -1, 0, 1, 2)$. Aga juba alates kolmanda perioodi lõpust tekivad ebaregulaarsused, mis on põhjustatud sellest, et n väärtusele vastav energia juurdekasv väheneb n väärtuse suurenedes, keerukad võnked tõusunurga θ suunas toovad siis energiat rohkem juurde, kui seda teeb lisanduv võnge raadiuse suunas. Seetõttu pärast argooni (Ar) oleks oodata elektronide asumist $3d$-nivoole, kuid kaaliumi (K) ja kaltsiumi (Ca) aatomites täituvad enne hoopiski $4s$-orbitaalid, mis asuvad energeetiliselt veidi madalamal kui $3d$-orbitaalid. Alles seejärel täituvad järjekorras $3d$-orbitaalid, jättes $4s$-orbitaalile kogu aeg 2 (või ühe) elektroni. Seetõttu omab terve rida aineid skandiumist (Sc) kuni tsingini (Zn) keemiliselt sarnaseid metallilisi omadusi ja terve see rida kannab ühist nimetust *muldmetallid*. Samasugused ebaregulaarsused korduvad veelgi silmatorkavamalt suuremate n väärtuste puhul. Bioloogias on olulised elemendid raud (Fe), vask (Cu) ja mangaan (Mn), millel välises $4s$-kihis on kaks (või üks) elektroni, kuigi eelmise energiataseme $3d$-kiht on veel täitumata. $3d$-orbitaalidel paiknevaid elektrone on loodus osanud kasutada nende aatomite kovalentseks sidumiseks valkudega, et neid fikseerida kindlas asukohas – samal ajal kui $4s$-kihi elektrone saab aatom kergesti loovutada ja tagasi võtta. Seetõttu on nimetatud metallide aatomid kõige sagedamini esinevad elektroni ülekandjad, olles kinnistatud valkstruktuuridesse – nagu seda on *tsütokroomid* või FeS *klastrid*.

Selle raamatu ilmudes oli tõestatud transuraanide olemasolu kuni järjekorranumbrini 118, suurem jagu neist väga lühikese elueaga radioaktiivsed.

Tabel 3.5. Elementide perioodiline süsteem. Pangem tähele, et alates K ja Ca asustatakse 4*s*-orbitaalid enne, kui 3*d*orbitaalid täituma hakkavad. Sama nähtus kordub suurematel *n* väärtustel.

Energianivoo (*n*)		**K(1)**	**L(2)**	**M(3)**	**N(4)**	**O(5)**	**P(6)**	**Q(7)**
alamnivoo		**1*s***	**2*s* 2*p***	**3*s* 3*p* 3*d***	**4*s* 4*p* 4*d* 4*f***	**5*s* 5*p* 5*d* 5*f***	**6*s* 6*p* 6*d* 6*f***	**7*s* 7*p***
jrk nr	**element**							
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2 1					
6	C	2	2 2					
7	N	2	2 3					
8	O	2	2 4					
9	F	2	2 5					
10	Ne	2	2 6					
11	Na	2	2 6	1				
12	Mg	2	2 6	2				
13	Al	2	2 6	2 1				
14	Si	2	2 6	2 2				
15	P	2	2 6	2 3				
16	S	2	2 6	2 4				
17	Cl	2	2 6	2 5				
18	Ar	2	2 6	2 6				
19	K	2	2 6	2 6	1			
20	Ca	2	2 6	2 6	2			
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2			
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2			
23	V	2	2 6	2 6 3	2			
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1			
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2			
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2			
27	Co	2	2 6	2 6 7	2			
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2			
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1			
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2			
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3			

Energianivoo (*n*)		**K(1)**	**L(2)**	**M(3)**	**N(4)**	**O(5)**	**P(6)**	**Q(7)**
alamnivoo		**1*s***	**2*s* 2*p***	**3*s* 3*p* 3*d***	**4*s* 4*p* 4*d* 4*f***	**5*s* 5*p* 5*d* 5*f***	**6*s* 6*p* 6*d* 6*f***	**7*s* 7*p***
jrk nr	**element**							
34	Sc	2	2 6	2 6 10	2 4			
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5			
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1		
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10			
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
53	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2	
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2	
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6 1	2	
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6 1	2	
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6 1	2	
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6 1	2	
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2	
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6 1	2	
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6 1	2	
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6 1	2	
69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2	

Energianivoo (*n*)		**K(1)**	**L(2)**	**M(3)**	**N(4)**	**O(5)**	**P(6)**	**Q(7)**
alamnivoo		**1*s***	**2*s* 2*p***	**3*s* 3*p* 3*d***	**4*s* 4*p* 4*d* 4*f***	**5*s* 5*p* 5*d* 5*f***	**6*s* 6*p* 6*d* 6*f***	**7*s* 7*p***
jrk nr	**element**							
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2	
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9		
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1	
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 1	2 6	2
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6	2
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6	2
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6	2
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 5	2 6	2
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6 1	2
99	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6 1	2
100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6 1	2
101	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6 1	2
102	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6 1	2
103	Lw	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2

3.17. Molekulide moodustumine

Kui juba maailma lihtsaima, vesiniku aatomi mõistmine osutus nii keeruliseks, mida siis võiks oodata püüdes mõista, miks aatomid ühinevad molekulideks, moodustades nii keerulisi struktuure, nagu seda on elusad organismid? Kuigi lainefunktsioonide detailide mõistmine on keerukates molekulides võimatu, püüdkem siiski luua mingit pilti, lootes et lihtsatel juhtudel toimuvat üldistades on inimaju võimeline mõistma ka keerukamat – kui mitte kvantitatiivselt täpselt, siis vähemalt selle põhiolemuses.

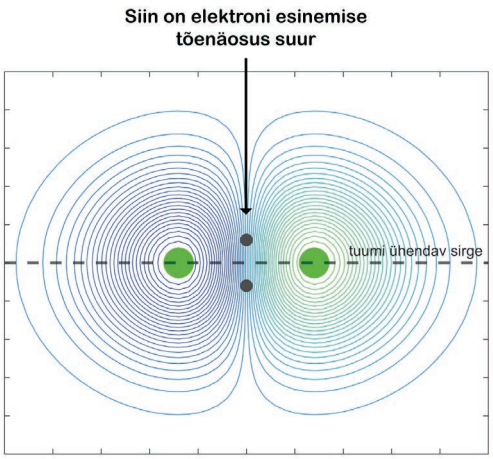
Molekulid peavad ju moodustuma sel viisil, et mingid jõud hoiavad mitu aatomit omavahel koos. Olles mõistnud, et elektronid püsivad aatomituuma ümber sellepärast, et nad on kukkunud tuuma genereeritud potentsiaaliauku (st neid tõmbab tuuma elektrijõud), võime kujutleda, et *molekulis osalevad aatomituumad üheskoos nagu moodustaksid potentsiaaliaugu kõigile ümbritsevatele elektronidele* sõltumata nende kuuluvusest ükskõik missugusele aatomile. Mõte on kujutleda molekuli sarnaselt aatomiga, hoolimata sellest, et osalevad aatomituumad paigutuvad hajusalt. Elektroni spinn-magnetmomendi täpne arvutus näitab, et magnetvälja kanda jääb vaid väike osa aatomeid siduvast jõust. Sellepärast peame eeldama, et molekuli elektronpilve – ja elektronide kaudu ka tuumi – *hoiab koos elektriväli*. Kuna negatiivsed või positiivsed laengud omavahel tõukuvad, jääb üle vaid võimalus, et molekulis kujunevad elektronide lainefunktsioonid niisuguseks, et suurem elektrontihedus tekib just aatomituumade vahele. Sel juhul tekib + – – + tüüpi struktuur, milles vahepealne elektronpilv tõmbab tuumi kokku. Kui niimoodi kujutleda lihtsaimat, H_2 molekuli, siis kummagi partneraatomi elektron peaks tiirlema/lainetama sünkroniseeritult – niimoodi, et mõlemad elektronid kohtuksid just kahe tuuma vahel või siis lainetaksid niimoodi, et nende esinemise tõenäosuste summa oleks maksimaalne kahe tuuma vahel.

Kuigi esimesel silmapilgul tundub, et niisugune tingimus on energeetiliselt võimatu elektronide tugeva omavahelise tõukumise tõttu, siis tegelikult on niisugune mudel siiski võimalik, ja seda tänu elektroni sisemisele pöörlemisele – spinnile. Kui vastassuunalised spinnid teevad praegu veel arusaamatul põhjusel võimalikuks *kahe elektroni paiknemise ühisel n-l-m-orbitaalil*, siis teevad nad võimalikuks ka *kahe elektroni tiheda kooseksisteerimise partnertuumade vahel*. Edasist mõttekäiku püüame selgitada, võttes eeskujuks aatomi, kus kahe elektroni koosolemise tõenäosustihedus on suurim just tuuma läheduses – see on kahe elektroniga heeliumi aatom He. Püüame ette kujutada, kuidas kaks vesiniku aatomit, milles kummaski on elektroni lainefunktsioon tihedaim just aatomituuma kohal, läheneksid ja ühineksid üheks He aatomiks (see on võimalik vaid meie mõtteis ja ligilähedaselt ehk termotuumareaktsioonis). Kaks prootonit lähenevad ja tihenevad neutronite abiga üheks kvantsüsteemiks (selle protsessi detaile me ei

vaatle). Lähenevad elektronid aga leiavad mõlemad enesele mõnusa koha esimesel, 1*s*-orbitaalil, kuhu nad kahekesi mahuvad eeldusel, et nende spinnid on vastassuunalised. Nende kahe *s*-elektroni tõenäosustihedus on ka He aatomis suurim just tuuma kohal. Nii nagu prootonite vastastikuse tõukumise neutraliseerivad kaks lisanduvat neutronit He tuumas, nii ka vastupidine spinn neutraliseerib elektronide staatilise tõukumise praegu veel arusaamatul moel.

Vesiniku molekuli H_2 võime aga kujutleda kui vahepealset üleminekuseisundit He aatomi moodustumisel. Kujutlegem, et tuumad on teineteisele lähenenud juba sedavõrd, et tekib tendents ühise s^2-orbitaali moodustumiseks, mis ümbritseb kahte tuuma. Kummagi aatomi kerakujulised *s*-orbitaalid venivad piklikuks, suurima elektrontiheduse ala aga nihkub kahe tuuma vahele – sinna, kuhu eeldatavalt moodustuks ühinenud tuum. Tuumade vahele kontsentreerunud tihe negatiivne laeng tõmbab positiivseid tuumi omavahel kokku. Tuumade vahelise kauguse mingi väärtuse juures see tõmbejõud tasakaalustub tuumade omavahelise tõukejõuga. Niimoodi tekibki süsteem – ehk molekul – kahest positiivsest laengust koos nende ümber lainetava kahe elektroniga. Elektronid ei laineta kumbki oma tuuma ümber aatomorbitaalil, vaid mõlemad ümber mõlema tuuma *molekulorbitaalil.* Selle süsteemi energia on minimaalne tuumade kindla kauguse korral – see kaugus ongi keemilise H–H-sideme pikkus (joonis 3.30).

Niisugust H_2 molekuli kujutlesime kui kvantmehaanilist süsteemi, mis ehituselt hakkab liginema He aatomile, kuid kus kummagi H aatomi 1*s*-orbitaalid ei ole veel täielikult ühinenud. Seda vahepealset seisundit saab matemaatiliselt kirjeldada viisil, et mõlemad 1*s*-lainefunktsioonid võnklevad koos ehk kattuvad kahel võimalikul viisil – kas komponentide *summana* või *vahena*. Esimesel juhul elektronide esinemise tihedused liituksid – seal, kus elektron paikneb tihedalt eraldi olevates aatomites, esineks see veelgi tihedamalt molekulis. Partneraatomite tuumade ümbruses – just nende vahel – suureneks elektroni tihedus eriti palju. Teisel juhul väheneks elektroni tihedus eriti palju kahe tuuma vahel – just seal, kus ta kummaski aatomis tihedalt esines. Mõnes kohas kahe partneraatomi vahel läheks elekt-

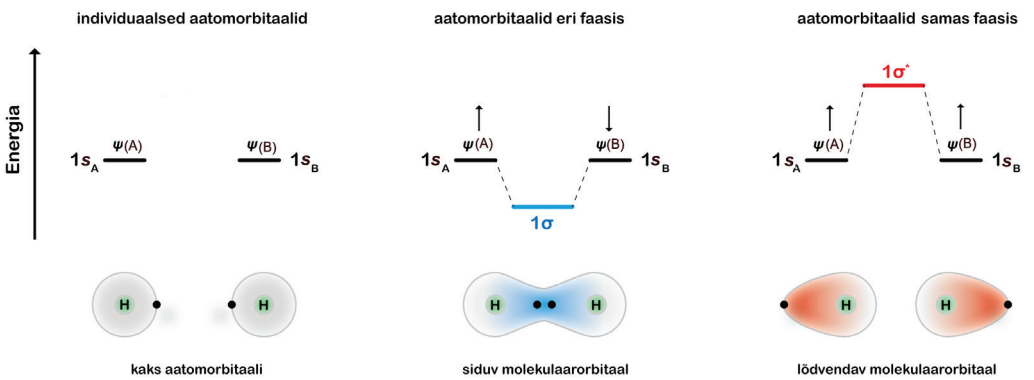


Joonis 3.30. Elektrontihedus keemilises sidemes olevate aatomite vahel. Joonisel kujutab elektronide leidmise suuremat tõenäosust kontuurjoonte suurem tihedus. Nagu näete, on see tõenäosus kõige suurem tuumadevahelises alas.

roni tihedus lausa nulli. Kuna esimesel, partnerorbitaalide summa juhul, paigutuvad kaks elektroni tihedalt kahe tuuma lähedale, peamiselt nende vahele, on niisuguse struktuuri energia palju madalam teise juhu energiast, kus negatiivse laengu tihedus on suur positiivsest laengust kaugemal. Sellest tulenevalt nimetatakse aatomorbitaalide summat *siduvaks molekulorbitaaliks* ja nende vahet *lõdvendavaks molekulorbitaaliks* – esimene tõmbab aatomeid omavahel kokku, teine tõukab neid eemale (joonis 3.31).

Niisiis, kõige lihtsamal juhul, kui lähenevad kaks ühesugust aatomit, tekib uus kvantmehaaniline süsteem, millel on aatomiga võrreldes *kahekordne arv molekulorbitaale* – pooled neist tekivad aatomite vastavate orbitaalide summana, teine pool nende vahena. Kahe erineva aatomi või rohkem kui kahe aatomi liitumisel tuleb moodustada kõik kahe kaupa võimalikud lineaarkombinatsioonid kõigi aatomorbitaalide vahel – protseduur, mille keerukust on raske ette kujutada, kuid millega kompuuter siiski hakkama saab. Meie aga jätkame kahe vesiniku aatomi liitmist molekuliks.

Tähtsaim, mida tuleb meeles pidada, on see, et arvutatud võimalik orbitaal ei ole veel elektron. Molekulorbitaal on välja arvutatud *ruumiline kujund, mille võib täita elektron*, juhul kui ta on olemas ja tal on selleks vajalik energia. Näiteks vesiniku aatomis täidab elektron vaid põhiseisundi 1*s*-orbitaali, kõik teised *arvutatud aatomorbitaalid* saaks elektroni vaid juhul, kui sellele antaks vajalik ergastusenergia. Nõndasamuti on lood ka molekulorbitaalidega. H_2 molekuli põhiseisundis on meil 1σ- ja 1σ^*-orbitaalid (esimene on aatomorbitaalide summa ehk siduv, tärn tähistab vahet ehk lõdvendavat orbitaali), mis kokku võiksid kanda nelja elektroni, kuid olemas on neid vaid kaks – üks kummalgi H aatomil. Need kaks jaotuvad nüüd ümber, paigutudes orbitaalidele alates madalaimast energiatasemest – seega kahe elektroniga asustatakse ainult 1σ siduv molekulorbitaal,



Joonis 3.31. Vesiniku molerkulorbitaaliode moodustumine. Kaks individuaalset aatomorbitaali 1*s*(A) ja 1*s*(B) kas summeeruvad [Ψ(A) + Ψ(B)] siduvaks molekulaarseks 1σ-orbitaaliks või lahutuvad [Ψ(A) – Ψ(B)] lõdvendavaks molekulaarseks 1σ^*-orbitaaliks.

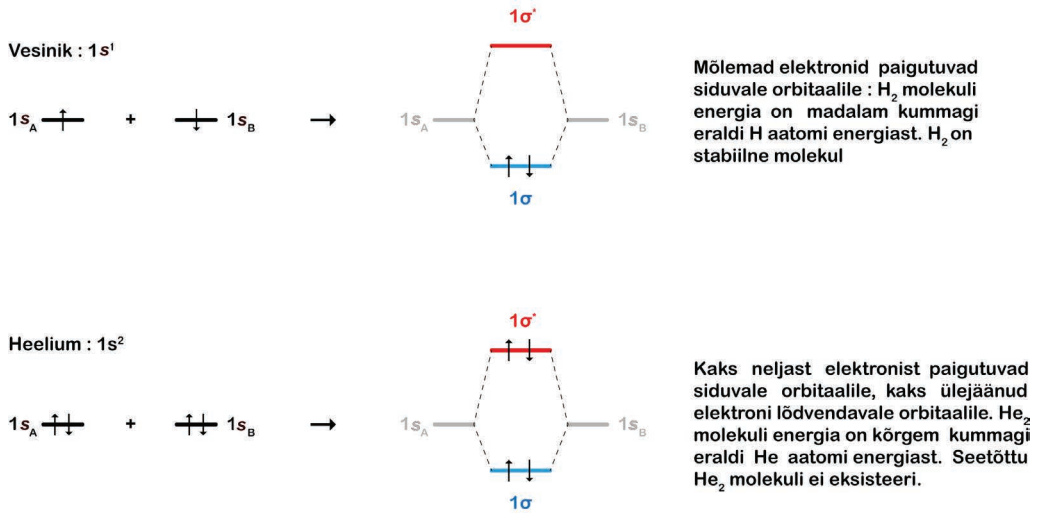
$1\sigma^*$ lõdvendav orbitaal jääb tühjaks. Vesiniku molekul seotakse kokku kahe elektroni koostöös siduval orbitaalil, vastutöötajaid, kes püüaksid molekuli lagundada, ei ole. Ka heeliumi puhul on kaks molekulorbitaali, 1σ ja $1\sigma^*$, mis siin oleks täidetud mõlemad, sest neli elektroni on kahes He aatomis olemas. Et seondumise ja lõdvendamise jõud (energiad) on võrdsed, siis He molekul ei moodustu – heelium on keemiliselt mitteaktiivne väärisgaas (joonis 3.32).

Suurema elektronide arvuga aatomitest moodustuvaid arvutuslikke molekulorbitaale tähistame samuti σ ja π vastavalt sellele, kas nad moodustusid aatomaarsetest *s*- või *p*-orbitaalidest. Keerukama molekuli elektronkonfiguratsiooni leiame, paigutades kahes seonduvas aatomis olemas olevad elektronid molekulorbitaalidele energiatasemete tõusvas järjekorras, arvestades kahte reeglit:

1) Hundi (Friedrich Hermann Hund, 1896–1997, Saksa füüsik) reegel ütleb, et võrdse energiaga (*degenereerunud*) orbitaalid asustatakse kõigepealt ühekaupa samasuunalise spinniga elektronidega;
2) kui elektrone on rohkem, siis Pauli printsiibi kohaselt võivad ühte orbitaali asustada kaks vastassuunalise spinniga elektroni.

Arvesse tuleb veel terminoloogiline detail. Kui molekulorbitaal moodustub kahest atomaarsest *s*-orbitaalist, siis tähistatakse seda molekulaarse σ-orbitaalina ehk σ-sidemena. Number 8 kujulised atomaarsed *p*-orbitaalid võivad aga kattuda kahel viisil: otsakuti ja küljetsi. Otsakuti kattuvad *p*-orbitaalid moodustavad ikkagi σ_{2p}-sideme, aga küljetsi ülekattuvad *p*-orbitaalid moodustavad π_{2p}-sideme. Viimase tähtsaim erinevus on, et kui σ-sideme ümber võivad seotud aatomid pöörelda, siis π-side pöörlemist ei luba. Nii saame siduvad ja lõdvendavad molekulaarsed σ- ja π-orbitaalid. Rõhutame veel kord, et konstrueeritud molekulorbitaal ei seo aatomeid molekuliks enne, kui sellel orbitaalil on elektron. Paigutades nendele orbitaalidele elektrone, võib igaüks neist moodustada aatomite vahel *siduvad* ja *lõdvendavad* σ- ja π-sidemed (ärgem kartkem rääkida lõdvendavast sidemest!).

Rakendades sedasama loogikat molekulide moodustumiseks aatomitest, millel on palju elektrone, tuleb molekulorbitaalide tegelik energiatase sageli siiski katseliselt määrata. Teise perioodi aatomitel osalevad molekuli moodustumises ainult teise energianivoo ($n = 2$) elektronid. Kummalgi aatomil on üks 2*s*- ja kolm 2*p*-orbitaali, millest moodustuvad kaheksa molekulorbitaali. 2*s*-orbitaalid annavad siduva σ_{2s}-orbitaali ja lõdvendava $\sigma_{2s}{}^*$-orbitaali, mis on sarnased vesiniku molekuli σ_{1s}- ja $\sigma_{1s}{}^*$-orbitaalidega. Kolm 2*p*-orbitaali kummaltki aatomilt moodustavad järgmised kuus molekulorbitaali. Kaks 2*p*-orbitaali, mis on suunatud teineteise poole piki aatomitevahelist telge, moodustades siduva σ_{2p}- ja lõdvendava $\sigma_{2p}{}^*$-orbitaali (joonis 3.33). Tuumadevahelise sirgega risti olevad kaks 2*p*-orbitaali kattuvad aga külgepidi ja annavad veel kaks siduvat π_{2p}- ja kaks lõdvendavat $\pi_{2p}{}^*$-orbitaali. Siduvatel π-orbitaalidel

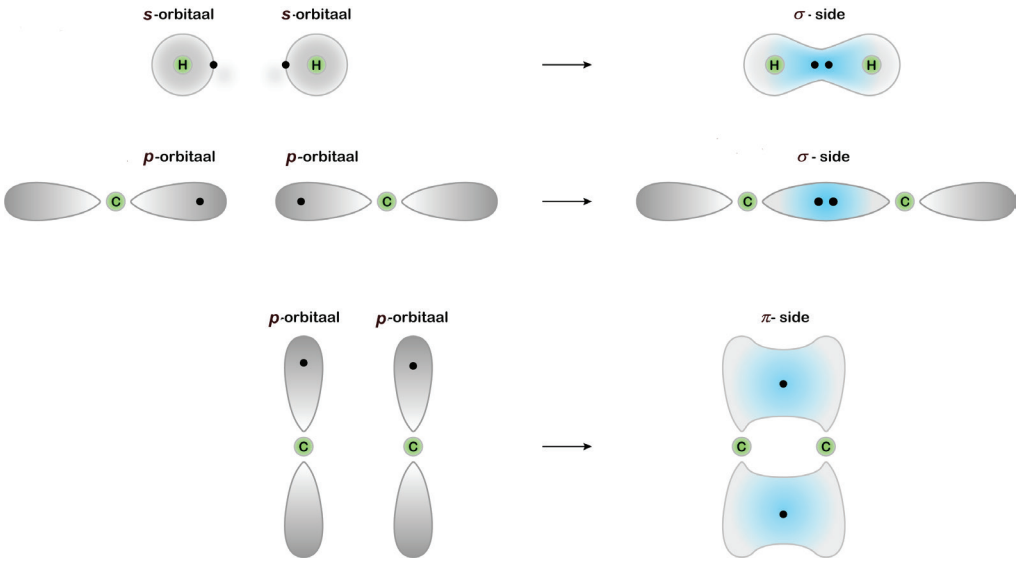


Joonis 3.32. Vesiniku ja heeliumi molekuli moodustumine: vesiniku molekulis täitub elektronidega ainult siduv orbitaal, heeliumi molekulis täituksid aga nii siduv kui ka lõdvendav orbitaal ja molekul ei moodustugi.

on omavahelise kattumise alas elektroni tihenemine, lõdvendavatel orbitaalidel aga ala, kus elektron olla ei saa – *sõlmpind*. Kuna kummalgi aatomil on kaks risti olevat 2*p*-orbitaali ühesuguse energiaga, siis on ka nendest moodustunud siduvad orbitaalid omavahel võrdsed, nagu ka lõdvendavad molekulorbitaalid on energeetiliselt omavahel võrdsed ehk *degenereerunud*. Joonisel 3.34 on toodud molekulorbitaalide energiatasemete järjekord 2. perioodi elementide jaoks, välja arvatud O_2 ja F_2, mille energiatasemete järjekord on kujutatud joonisel 3.35.

Sellist erinevust viimase kahe molekuli puhul seletatakse elektronide suurema arvuga, mis mõjutavad üksteist omavahel, samal ajal varjestades naabrit tuuma tõmbava elektrivälja eest. Kuigi see näitab ühelt poolt molekulorbitaalide teooria piiratud ennustusvõimet, tuleb hapniku puhul esile siiski selle teooria üks tähtsamaid tugevusi: ta seletab hapniku *magnetilise erilisuse, tänu millele kõik elav on kaitstud hapniku üliagressiivse oksüdeeriva toime eest.*

Hapniku O_2 elektronkonfiguratsiooni leiame, paigutades kaksteist valentselektroni (kuus kummaltki aatomilt) joonisel 3.35 toodud molekulorbitaalidele. Esimesed neli elektroni paigutuvad kaks siduvale ja kaks lõdvendavale σ_{2s}-orbitaalile, moodustades kaks omavahel täielikult tasakaalustuvat σ-sidet $\sigma_{2s}{}^2$ ja $\sigma_{2s}{}^{*2}$ (kokkulepitud tähistusviis algab sideme tüübiga, millele lisanduvad alaindeksina orbitaali tähis ja ülaindeksina orbitaalil paiknevate elektronide arv; lõdvendavat sidet eristab tärn). Järgmised kuus elektroni täidavad kolm *p*-orbitaali, moodustades ühe σ_{2p}- ja



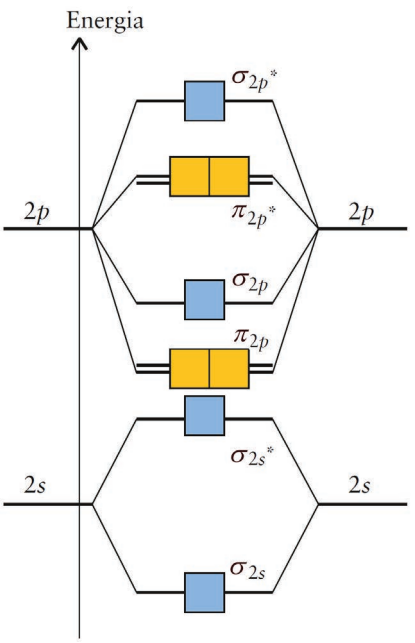
Joonis 3.33. σ ja π-sidemete moodustumine. σ_{2s}-side moodustub atomaarsete *s*-orbitaalide vahel ja ka atomaarsete *p*orbitaalide vahel, σ_{2p}, kui need kattuvad pikuti. π_{2p}-side moodustub atomaarsete *p*-orbitaalide vahel, kui need kattuvad küljetsi. Kreeka tähega märgitakse vaid sideme tüüp, alaindeks näitab, missuguste aatomorbitaalide vahel see on moodustunud.

kaks π_{2p}-sidet. Nüüd on jäänud veel kaks elektroni. Need võiksid paigutuda koos ühele lõdvendavale π-orbitaalile, aga siin astub vahele Hundi reegel: kui vabad on võrdse energiaga orbitaalid, siis täituvad need kõigepealt igaüks ühe elektroniga – kusjuures üksikute elektronide spinnid on paralleelsed (samasuunalised) – ja alles seejärel võib orbitaalile lisanduda teine, vastupidise spinniga elektron. Vastavalt sellele reeglile paigutuvad viimased kaks elektroni ühekaupa kummalegi vabale π_{2p}^*-orbitaalile ja on seejuures paralleelsete (samasuunaliste) spinnidega. Seega on O_2 elektronkonfiguratsioon järgmine:

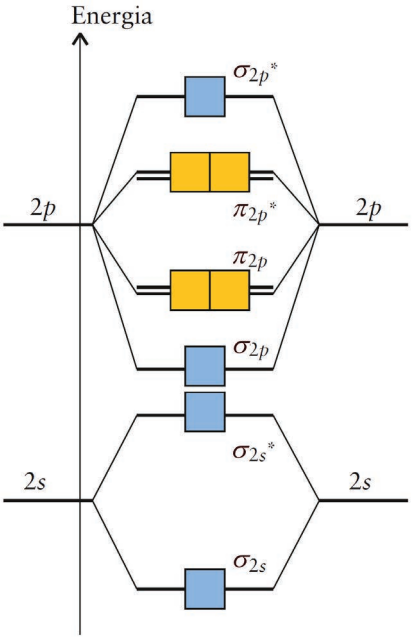
O_2: $\sigma_{2s}^{\ 2}\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^{\ 2}\pi_{2p}^{\ 4}\pi_{2p}^{*1}\pi_{2p}^{*1}$, nagu joonisel 3.36. Võrdluseks on kõrval ka lämmastiku N_2 elektronkonfiguratsioon N_2: $\sigma_{2s}^{\ 2}\ \sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^{\ 4}\sigma_{2p}^{\ 2}$.

See tulemus on molekulorbitaalide teooria väike triumf: kuna kaks viimast spinni on paardumata, siis nende magnetväljad ei kustutu ja hapniku molekul on *paramagnetiline* (hapnik tõmbub magneti pooluste vahele nagu näiteks raud). Kaksikside hapniku molekulis on aga tegelikkuses $\sigma_{2p}^{\ 2}$-side pluss kaks *poolikut* π-sidet, kus poolik side koosneb täielikult siduvast elektronpaarist, poolenisti neutraliseerituna lõdvendaval orbitaalil paikneva üksiku elektroni poolt.

Hapniku molekuli summaarne spinn $s = 1$ väljendub spektraalselt tema *tripletse seisundina*: kui molekul asetseb välises magnetväljas, siis võib ta selle



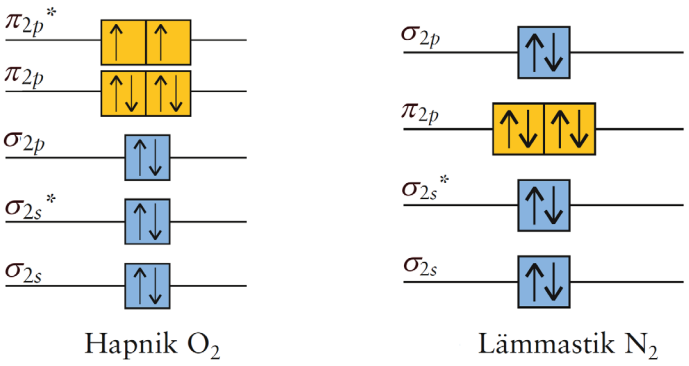
Joonis 3.34. Samatuumaliste kaheaatomiliste molekulide (Li_2 kuni N_2) molekulorbitaalide energiatasemete skeem. Iga kast kujutab ühte molekulorbitaali ja võib olla täidetud kuni kahe elektroniga.



Joonis 3.35. Samatuumaliste kaheaatomiliste molekulide (O_2 ja F_2) molekulorbitaalide energiatasemete skeem.

suhtes asetuda kolmel viisil: s = +1, 0 või –1. Ilma magnetväljata kiirguv üksik kitsas spektrijoon lõheneb välises magnetväljas kolmeks. See, et tripletsete joonte lainepikkused erinevad vähe, tähendabki, et spinni magnetmomendi energia ei ole kuigi suur. Õhuhapnik O_2 on normaalselt tripletses seisundis, samal ajal kui peaaegu kõik eluga seotud molekulid on *singletses seisundis*: nende spinn s = 0, st kõigi molekulideks seotud aatomite spinnid kompenseeruvad omavahel.

Elektronide ülekanne erineva spinniga süsteemide vahel on kvantmehaaniliselt keelatud, mis tegelikkuses tähendab väga aeglast reaktsiooni, mille käigus toimub ka spinni pööre. Niisuguse keelatud reaktsiooni näiteks oleks ribuloos-1,5-bisfosfaadi oksügeniseerimine, millega tutvume 6. peatükis – reaktsioon, milles O_2 sidumine konkureerib otseselt CO_2 sidumisega fotosünteesis. Kui see reaktsioon ei oleks kvantmehaaniliselt keelatud, ei oleks süsihappegaasil lootustki fotosünteesis seotud saada. Veelgi enam, singletne hapnik oksüdeeriks kiiresti ja kontrollimatult kõiki elusrakus osalevaid molekule. Spinni pöördumine – seega hüperreaktiivse singletse $^1O_2$ tekkimine – on võimalik ergastusseisundites,



Joonis 3.36. Hapniku ja lämmastiku molekuli elektronkonfiguratsioon. Hapnik on teise perioodi esimene element, mille molekulis kõik elektronid ei mahu siduvatele molekulorbitaalidele, vaid täituma hakkavad lõdvendavad orbitaalid.

mida on palju näiteks fotosünteesi käigus. Singletse $^1O_2$ kiire tagasiviimine tripletsesse $^3O_2$ seisundisse on fotosünteesivates organismides üks tähtsamaid kaitsemehhanisme (alajaotus 5.7.3).

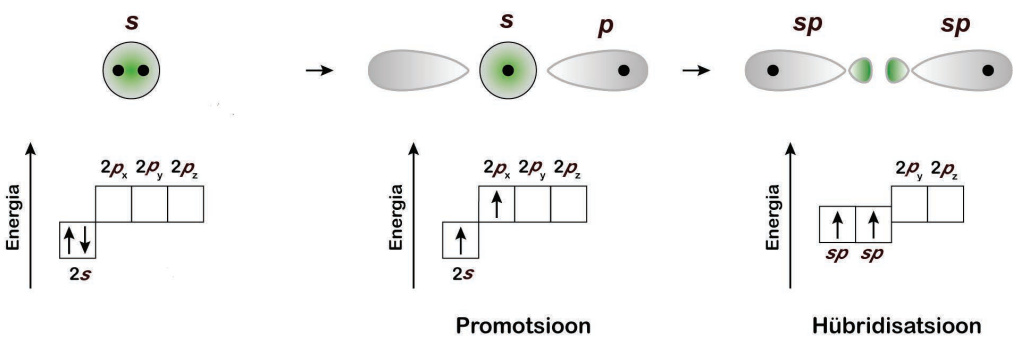
Molekulorbitaalide teooria on tänapäeval detailseim keemilise sideme tekkimise seletus. Tema põhimõte on, et ühinevate aatomite valents(välis)kihi iga elektron laiendab oma orbitaali üle kõigi molekuliks koonduvate aatomite. Teooria tunnetuslik väärtus seisneb tema üldisuses: kvantmehaanika võrrandid määravad, missugused elektronid ja kui tugevasti seovad naaberaatomit, missugused aga tõrjuvad seda eemale. Seejuures siduv või lõdvendav toime ei ole mitte ainult elektronide paaril, *vaid ka ühel elektronil*. Teooria puuduseks on aga see, et võrrandid määravad molekuli elektronkatte ehituse väga keerukal viisil. Näiteks hiljuti lahendatud benseeni molekuli lainefunktsiooni tuli vaadelda 126-dimensionaalsena, mis ei ole praktiliseks kasutuseks üldsegi mugav. Selle abil aga näidati, et benseeni resonantne ringstruktuur ei koosne vaba spinniga elektronidest, vaid üksik- ja kaksiksidemete vaheldumisega käib kaasas ka spinni asendi muutumine.

Wolfgang Pauli küll sõnastas *printsiibi*, mille kohaselt obitaalile mahub kaks elektroni tingimusel, et nende spinnid on vastassuunalised, kuid selle sobivuse või mittesobivuse füüsikaline sisu ei ole selge. Spinni magnetmomendi põhjustatud elektronidevaheline tõmbejõud on võrreldamatult väiksem kui laengute elektrostaatiline tõukejõud. Selleks, et see tõmbejõud oleks tõukejõuga vähegi võrreldav, peaks elektron sisemiselt pöörlema kaugelt suurema kui valguse kiirusega. Seetõttu matemaatiliselt sõltub elektronide omavaheline tõukumine spinni väärtusest väga vähe – näiteks He aatomi kaks elektroni

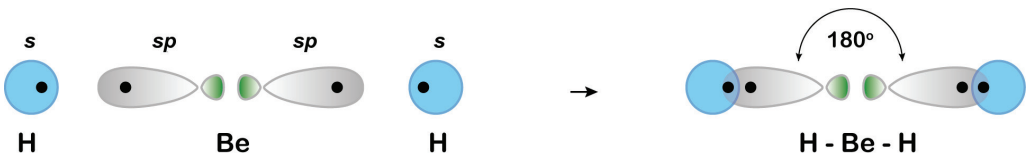
asuvad küll ühel ja sellelsamal orbitaalil, kuid paigutuvad kvantmehaaniliste arvutuste kohaselt teineteisest ikkagi maksimaalselt eemale. Ja ikkagi on spinn keemilise reaktsiooni oluline keelaja või lubaja: molekulorbitaalides paarduvad ainult vastupidise spinniga elektronid. Nii et Schrödingeri vesiniku aatomi kvantmehaaniline mudel seletab küll paljuelektroniliste aatomite perioodilisuse tabelit põhimõtteliselt, kuid elektronide tegelikke energiatasemeid arvutada saab tema abil vaid ligikaudselt, arvestades empiiriliselt määratavaid parandeid.

3.18. Lewise sümbolid

Nagu öeldud, on molekulorbitaalide meetod kõige üldisem arusaam keemilise sideme olemusest. Tuletame meelde, et aatomite vaheliste sidemete tegelik arv sõltub sidemeid moodustavate elektronide arvust. Alustades esimeses perioodis vasakult, paigutub kummagi H aatomi üks *s*elektron kenasti esimesele siduvale *s*-orbitaalile, moodustades $\sigma_{1s}{}^2$-sideme. Esimese perioodi teine element He oma kahe elektroniga täidab 1*s* tasemel nii siduva kui ka lõdvendava orbitaali, viies sidemete tegeliku arvu nulli.

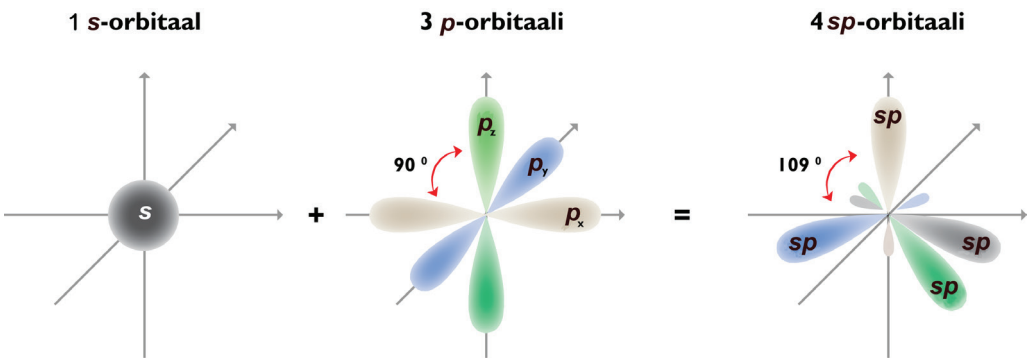


Joonis 3.37. Aatomobitaalide *hübridisatsiooni* põhimõte. Suhteliselt väikese energiavahe tõttu võib berülliumi 2*s* elektron ajutiseks „promoveeruda" $2p_x$ nivoole. Kui nii teevad mõlemad $2s^2$ elektronid, siis nende orbitaalid „keskmistuvad" *s*- ja *p*-vormi vahel, moodustades *sp-hübridiseerunud* orbitaalid.



Joonis 3.38. Berülliumi *sp*-hübridiseerunud orbitaalid võivad moodustada $s_{2sp}{}^2$-tüüpi siduvad molekulorbitaalid kahe H aatomiga. Hübridisatsiooni abil moodustunud molekulaarsed sidemed on stabiilsed, sest tänu sümmeetriale on paardunud elektronide energiatase nendes madalam, kui see oleks kahe elektroni omavahelisel paardumisel $2s^2$aatomorbitaalil. Sellepärast ei olegi berüllium vääriselement, vaid on keemiliselt aktiivne.

Mõnevõrra keerukam on aga olukord teises perioodis. Ka siin moodustub liitiumi (Li) aatomiga σ-side niisama, nagu see toimus H aatomitega. Erinevus on aga selles, et 2*p*-orbitaalid on 2*s* orbitaalile energeetiliselt üsna lähedal. Seetõttu võib üks berülliumi (Be) *s*-elektronidest hüpata ajutiselt ka *p*-nivoole, nii et järele jääv σ_{2s}^{1*} asustus ei ole enam täielikult lõdvendav, kompenseerimaks kogu σ_{2s}^{2}-sidet. Nivoode *s* ja *p* vahel jagatud orbitaali nimetatakse *sp-hübridiseeritud* orbitaaliks, mis kahe aatomi peale kokku annavad osaliselt siduva σ-sideme (joonised 3.37 ja 3.38). See selgitab, miks berüllium ei ole keemiliselt niisama inertne nagu heelium – sest tema 2*s*-elektronid ei ole täielikult paardunud ja *p*-tase ei ole tühi, heeliumi 1*s* elektronil 2*p* tasemele hüpata pole lootust. Need näited iseloomustavad molekulorbitaalide teooria raskusi, mida põhjustab aatomorbitaali ja seetõttu ka molekulorbitaali hägustumine mitme elektroni vastastikmõju tõttu aatomis ja paljude aatomite vastastikmõju tõttu molekulis.



Joonis 3.39. sp^3-hübridisatsioon süsinikus. Selle hübridisatsioonitüübi korral sulavad omavahel kokku ehk hübridiseeruvad *s*-orbitaal ja kõik kolm *p*-orbitaali. Moodustub neli *sp*-orbitaali, mis ideaaljuhul paiknevad teineteisega ligi 109^0 nurga all. See teeb süsinikühendite molekulid ruumiliselt keerukaks.

Lähedaste energianivoode vaheline orbitaalide hübridiseerumine on bioloogias eriti tähtis süsiniku puhul. Süsiniku aatomi teises kihis on neli elektroni, millest kaks peaksid paarduma σ_{2s}^{2}ja σ_{2s}^{2*}-sidemetes, jättes 2 *p*-elektroni moodustama σ_{2p}^{2}- ja π_{2p}^{2}-sidemeid – seega süsinik peaks olema kahevalentne – mis ongi tõsi mõnes grafiidi vormis. Teemandis, metaanis CH_4 ja kõigis eluainetes esineb süsinik aga neljavalentsena – mis tähendab, et *tema kaks s-elektroni ei paardu omavahel, vaid energeetiliselt eelistavad paarduda välise partneriga, olles hübridiseerunud sp-orbitaalidele.*

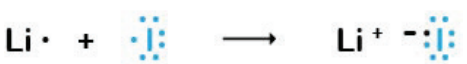
Tänu hübridisatsioonile on enamikul juhtudel õigem teises perioodis kahte 2*s* elektroni mitte eraldi paarina vaadelda,

vaid lugeda kõiki nelja (*s* + 3*p*) teise perioodi orbitaali võrdseks. See tähendab, et teises perioodis võib ühe aatomi väliskihis olla maksimaalselt kuni 8 elektroni, kahe aatomi 16 elektroni kohta on saadaval 8 molekulorbitaali, nendest 4 siduvat ja 4 lõdvendavat. Kui lähtuda lihtsustatud pildist, et 2*s*-orbitaalid hübridiseerivad *p*-orbitaalidega kõigis perioodi elementides, peaks perioodi elementide rida moodustama molekulorbitaale järgmise sidemete arvuga: Li 1 siduv, Be 2 siduvat, B 3 siduvat, C 4 siduvat, N 4 siduvat ja 1 lõdvendav, O 4 siduvat ja 2 lõdvendavat, F 4 siduvat ja 3 lõdvendavat, Ne 4 siduvat ja 4 lõdvendavat. Kui kujutada iga siduvat sidet punktikesena elemendi tähisest paremal pool ja lõdvendavat sidet punktikesena tähisest vasemal pool, siis selles sümboolikas näeks teine periood välja järgmine:

3	4	5	6	7	8	9	10
Li·	Be:	·B:	·C:	·N:	·O:	:F:	:Ne:

Need punktikesed tähistavad sidet, mis orbitaalide teooria kohaselt moodustub kahe ühesuguse aatomi vahel. Elektronide arvu suurenedes sidemete arv kasvab. Alguses moodustuvad siduvad sidemed kuni maksimaalselt neljani C aatomi ümber – selle olukorra näiteks on teemandi kristall. Edasi hakkavad tekkima lõdvendavad sidemed, mis neutraliseerivad siduvaid. Üle jääv siduvate sidemete arv hakkab vähenema kolmeni N, kaheni O, üheni F ja nullini Ne aatomis. Aatomid ei saagi molekule moodustada siis, kui elektrone on nii palju, et täituvad nii siduvad kui ka lõdvendavad orbitaalid. Viimasel juhul on meil tegu *vääriselemendiga* – aga kuna molekulid vedelike või tahkistena kokku ei seondu, siis *väärisgaasiga*.

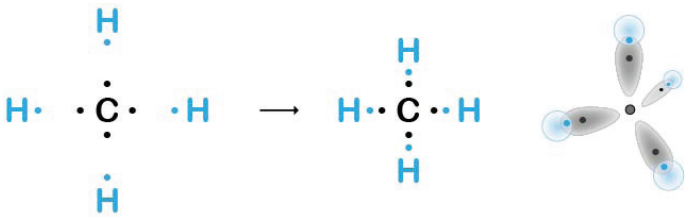
Juba 20. sajandi alguses, enne veel, kui konstrueeriti aatom- ja molekulorbitaalid, jõudis niisuguse valentsi mõisteni ja tõi sisse seda tähistava sümboolika USA keemik Gilbert Newton Lewis (1875–1946). Kuigi molekulorbitaalid vastavad kirjeldatule parimini juhul, kui molekuliks ühinevad kaks ühesugust aatomit, mõistis Lewis katsete abil, et teise perioodi puhul on tegu *kaheksa elektroni kokkusaamisega ühises molekulis, mis üldjuhul koosneb erinevatest aatomitest*. Perioodi metallilisem (vasakpoolsem) element jagab oma elektronid mingi mittemetallilisema elemendiga, nii et mõlemad saavutaksid väärisgaasi seisule vastava elektronide arvu – metall liigseid elektrone loovutades, mittemetall puuduvaid juurde võttes. Niimoodi tekib näiteks liitiumjodiid LiJ



ja nõndasamuti ka naatriumkloriid NaCl.

Lewis jõudiski oma järeldusteni just ioonsidemeid analüüsides – nende puhul tõesti jätab metalli elektron oma aatomi maha ja läheb mittemetalli poolele täielikult üle. Kui aga side moodustub näiteks bioloogias tähtsate aatomite C, H, O ja N vahel, siis ühine elektron jaguneb võrdselt kahe vahel, kui seonduvad samanimelised aatomid, või siis mõnevõrra nihutatult erinevate aatomite vahel, kuid täielikult partneraatomile üle ei lähe, kuni paar

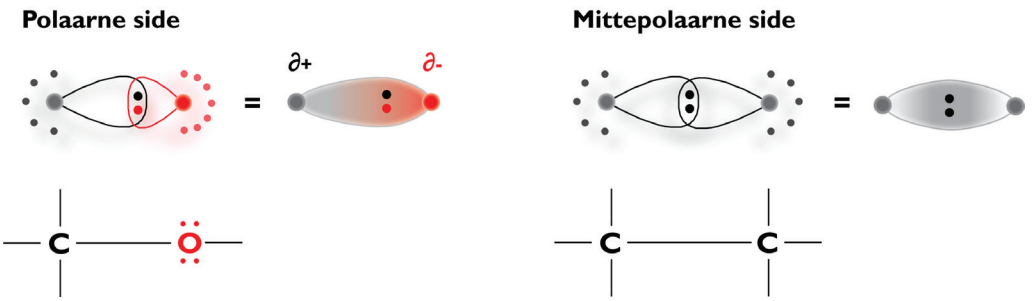
püsib molekulina koos. Lihtsuse mõttes jättis Lewis aatomite eneste sisesed, molekuli mitte siduvad elektronpaarid tähistamata ja asendas kaks siduvat punkti siduva kriipsuga, tähistades joodi liitiumisoola Li–J ja kloori naatriumisoola Na–Cl. Kui süsinik on leidnud paarilise vesiniku kõigile oma neljale *sp* hübridiseerunud elektronile, siis on moodustunud metaan (joonis 3.40).



Joonis 3.40. Metaani moodustumine Lewise tähistes ja selle neli *sp*-hübridiseerunud $\sigma_{2sp}{}^4$ siduvat molekulorbitaali.

Alustades lõigus 3.16 vesiniku molekuli moodustumisega ja jõudes siin välja metaanini, oleme selgeks saanud tõsiasja, et keemiline side kujutab endast sidemes olevate aatomite vahel jagatud elektronpaari, mille tihedusmaksimum paikneb mõlema partneraatomi valentskihi aatomorbitaalidest moodustunud siduval molekulorbitaalil seotavate aatomituumade vahel. Ülal juba märkisime, et see elektrontihendus ei pruugi paikneda mõlemast aatomituumast võrdsel kaugusel, vaid sõltub sellest, millised aatomid sidet moodustavad. Kui *kovalentse* sidemega on seotud sama keemilise elemendi aatomid, nagu näiteks H_2 molekulis, siis paikneb elektronpaar tõesti mõlema partneraatomi tuumast võrdsel kaugusel. Seevastu erinevate keemiliste elementide aatomite vahelises sidemes kipub elektronpaar olema ebavõrdselt jagatud ehk elektronpaar paikneb reeglina lähemal ühe partneraatomi tuumale. Sellisel juhul kõneldakse keemilise *sideme polaarsusest* (joonis 3.41). Keemilise sideme polaarsuse põhjuseks on keemiliste elementide erinev elektronegatiivsus. *Keemilise elemendi elektronegatiivsus on tema võime temast erineva elemendi aatomiga sidemes olles tõmmata enda poole partneraatomi valentselektroni*. Kuna tõmbavaks jõuks aatomis on positiivset laengut kandva tuuma ja negatiivset laengut kandva elektroni vaheline elektrostaatiline (kuloniline) tõmme, siis osutub kahest sidemes olevast aatomist elektronegatiivsemaks see, mis elektroni tugevamini tõmbab.

Erinimeliste laengute (antud juhul valentselektroni ja tuuma) vaheline elektrostaatiline tõmbejõud on võrdeline laengu suurusega. Seega, mida suurem on tuuma positiivne laeng, seda tugevamini tuum valentselektroni tõmbab. Tuumalaeng aga kasvab perioodilisustabeli ühes perioodis vasakult paremale liikudes.



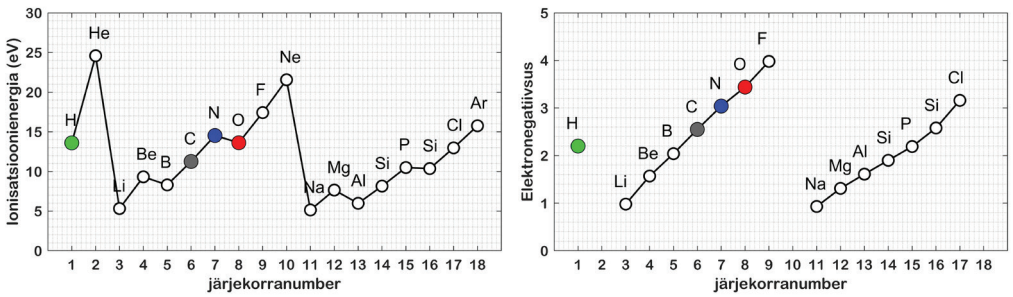
Joonis 3.41. Polaarne ja mittepolaarne kovalentne side. Polaarses kovalentses sidemes paikneb jagatud elektronpaar lähemal elektronegatiivsemale aatomile, mis seetõttu omandab negatiivse osalaengu. Väiksema elektronegatiivsusega aatom seevastu omandab positiivse osalaengu. Mittepolaarses sidemes on sideme aluseks olev elektronpaar kummagi aatomi vahel võrdselt jagatud ja aatomitel püsivad osalaengud puuduvad.

Nii et põhimõtteliselt elemendi elektronegatiivsus kasvab perioodis vasakult paremale liikudes, aga teiste elektronide varjestava – tuumast eemale tõukava – toime tõttu ei ole see kasv sujuv.

Kuna elektronidevahelise tõukejõu arvutamine on matemaatiliselt keeruline probleem, siis võtab seda ligikaudselt arvesse nn *efektiivne tuumalaeng*. Viimane näitab, kui suur „tundub" olema tuuma laengu väärtus valentskihis olevale elektronile. Näiteks süsiniku aatomi 2*s*-orbitaalil paikneva elektroni jaoks on efektiivne tuumalaeng 3,22 aga mitte 6 ühikut, hapniku 2*s* elektroni jaoks on see 8 ühiku asemel tegelikult üksnes 4,49 ühikut. Kuigi mitte proportsionaalselt prootonite arvuga tuumas, aga siiski kasvavad efektiivse tuumalaengu väärtused süsiniku, lämmastiku, hapniku ja fluori valentselektronide jaoks. See tähendab, et süsinikuga võrreldes on lämmastik ja hapnik elektronegatiivsemad. Nii on C–N- ja C–O-sidemetes sidet moodustav elektronpaar lähemal vastavalt lämmastiku ja hapniku aatomile, C–H-sidemes aga süsiniku aatomile. Sidet moodustava elektronpaari paiknemine lähemal ühele partneraatomile annab sellele aatomile *negatiivse osalaengu*, teine partneraatom seevastu saab ühe oma valentselektroni osalise loovutamise tõttu *positiivse osalaengu*.

Keemiliste elementide elektronegatiivsuse arvuliseks iseloomustamiseks on teadlased välja töötanud erinevaid skaalasid, mis põhinevad kvantmehaanika ja molekulide ning aatomite katseliselt määratud omaduste kombineerimisel. Kuigi elektronegatiivsuse arvulised väärtused võivad neis skaalades erineda, jääb püsima üldsuundumus: elektronegatiivsus kasvab perioodilisussüsteemis perioodis vasakult paremale. Ajalooliselt esimese elektronegatiivsuste skaala koostas hiljem valgumolekulide ruumilise ülesehituse selgitamisega tuntuks saanud Ameerika keemik Linus Pauling (1901–1994) 1930. aastate alguses. Tema skaala aluseks oli tähelepanek, et polaarsed

kovalentsed sidemed erinevate keemiliste elementide aatomite vahel kipuvad olema tugevamad (nende katkestamiseks kuluv energia ehk *dissotsiatsioonienergia* on suurem) kui mittepolaarsed kovalentsed sidemed ühe ja sama elemendi aatomite vahel. Ameerika keemik Robert Sanderson Mulliken (1896–1986) võttis elektronegatiivsuse mõõduna arvesse elemendi ionisatsioonienergia ja elektronafiinsuse vahe (joonis 3.42).



Joonis 3.42. Elementide ionisatsioonienergia ja elektronegatiivsus Mullikeni skaalas.

Kuna *ionisatsioonienergia* näitab otseselt efektiivse tuumalaengu potentsiaalset energiat, siis tema aeglane tõus perioodi jooksul näitab efektiivse tuumalaengu kasvu. Järsk langus ühest perioodist teise üle minnes on tingitud sellest, et järgmises perioodis paikneb valentselektron uuel, tuumast kaugemal asuval orbitaalil, mistõttu talle mõjuv tuuma tõmbejõud on nõrgem kui rühmas vahetult tema kohal asuvas eelmise perioodi aatomis. Vastupidiselt aatomist elektroni eemaldamiseks kuluvale ionisatsioonienergiale näitab *elektronafiinsus* energiat, mis vabaneb, kui neutraalne aatom oma valentskihti veel ühe lisaelektroni seob. Nende kahe vahe on elektronegatiivsuse mõõduks Mullikeni skaalas.

Nagu näeme, ei jaga teineteisega sidemes olevad erinevad keemilised elemendid erineva elektronegatiivsuse tõttu elektronpaari üldjuhul tuumade vahel võrdselt ning side on sellest tulenevalt polaarne, mistõttu sidemes olevad aatomid *kannavad vastavalt positiivset ja negatiivset osalaengut*. Hüpoteetilisel juhul, kus üks sidemes olevatest aatomitest seob oma partneri valentselektroni täielikult endaga, omandab see aatom täisarvulise negatiivse laengu, tema partner aga täisarvulise positiivse laengu. Niisugusele hüpoteetilisele olukorrale vastavaid laenguid nimetatakse *oksüdatsiooniastmeks*. Rahvusvahelise Puhta ja Rakenduskeemia Liidu määratluse kohaselt on *sidemes oleva aatomi oksüdatsiooniaste võrdne tema laenguga ioonses lähenduses*. Mõiste „ioonses lähenduses" tähendabki eelmainitud hüpoteetilist olukorda, mis oleks siis,

kui üks aatomitest oleks täielikult endale haaranud oma partneri valentselektroni. Kuna elektroni loovutamine ühe aatomi poolt teisele aatomile kujutab endast oksüdeerimisreaktsiooni, iseloomustabki oksüdatsiooniaste seda, kas ja kuipalju on üks sidemes olev aatom teise poolt oksüdeeritud.

Edaspidi fotosünteesi ja hingamisega tutvudes huvitab meid eelkõige süsiniku taandamine ja oksüdeerimine biokeemilistes reaktsioonides. Et elektronegatiivsuse skaalas on vesinik madalamal, hapnik aga kõrgemal kui süsinik, siis ülalmainitud formaalses määratluses iga H–C-side lisab, iga C–O-side aga eemaldab süsinikult elektroni. Kuigi tegelikkuses on niisugune redutseerimine ja oksüdeerimine vaid osaline, nii nagu elektronegatiivsuse skaala seda määrab, loetakse ioonses lähenduses, et iga H–C-side redutseerib (vähendab oksüdatsiooni) ühe ühiku võrra, iga C–O-side aga suurendab oksüdatsiooni ühe ühiku võrra. Sellele vastavalt on CO_2 koosseisus süsiniku oksüdatsiooniaste +4, metaani CH_4 koosseisus aga –4. Suuremate mittetsükliliste molekulide esimesel või viimasel C aatomil on üks side naabersüsinikuga, mis oksüdatsiooniastet ei muuda, seega võib äärmise süsiniku oksüdatsiooniaste olla maksimaalselt +3, kui temaga on seotud üks O kahe ja teine O ühe sidemega. *Fotosünteesi käigus asendub* C–O*-side* C–H*-sidemega, misläbi selle* C *aatomi oksüdatsiooniaste väheneb kahe ühiku võrra väärtuseni* +1. Keerukamate molekulide puhul aitab sellest täpsusest küll, et mõista, kuhu kinnistuvad või kust irduvad redoksreaktsioonides osalevad elektronid.

3.19. Sissejuhatus biokeemiliste reaktsioonide analüüsi

Eelmisest osast teame nüüd, mida kujutab endast aatomeid molekulideks ühendav keemiline side – see on kahe aatomituuma vahel jagatud elektronpaar. Molekul, olgu see ükskõik kui keeruline, on organiseerunud niimoodi, et igal aatomil on tema elektronkate täidetud Lewise oktetini ehk väärisgaasi elektronkonfiguratsioonini, kasutades selleks enda ja sidemepartneri elektrone. Keemiline reaktsioon – see tähendab molekuli struktuuri muutumine – saab toimuda niimoodi, et side katkestatakse peaaegu ühekorraga *kahes kohas*, tekitades mõlemas kaks – seega kokku neli – mittetäielikult täidetud oktetiga aatomit ehk *radikaali*. Järgneva reaktsiooni käigus mõlemad *radikaalid vahetavad oma sidemepartnerid*, mille tulemusena kõigi sidemetes olevate aatomite valentselektronide arv jällegi rahuldab Lewise okteti reeglit ehk vastab väärisgaasi elektronkonfiguratsioonile.

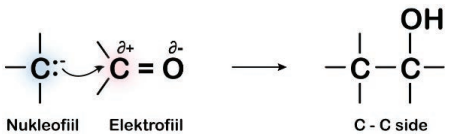
Üleminekuseisundis esinev osaliselt täidetud elektronkattega radikaal on aga kõrgenergiline väga reaktiivne seisund, mille paarilise vahetamine ei pruugi isegi ensüümidel õnnestuda nii, nagu eluprotsessides ette nähtud. Sagedasem on seetõttu reaktsioonimehhanism, kus side katkestatakse nii, et üks

paariline saab endale mõlemad sidemes osalevad valentselektronid, jäädes ikkagi väärisgaasi elektronkonfiguratsiooniga negatiivseks iooniks; teine partner kaotab sidemes osalenud elektroni, muutudes positiivseks iooniks, millel allesjäänud elektronid on ikkagi paardunud. Sel juhul toimub sidemete ümberkorraldamine mitte radikaalide, vaid ioonide vahel, mis ensüümikeemias on kindlam viis kui radikaalidega toimetamine. Niisuguse ümberkorralduse ajal on sisuliselt toimunud redoksreaktsioon, kus elektron, mis enne oli jaotunud kahe aatomi vahel, ühineb täielikult ühe partneriga, teine partner aga kaotab elektroni. Selleks, et aru saada, kumma aatomi küljest võiks elektron lahkuda, et teise partneriga kaasa minna, on biokeemias tähtis mõista *elektronide jaotumist keeruliste molekulide sees*.

Eespool iseloomustasime aatomite elektronegatiivsust kui omadust tõmmata sidet moodustavat elektronpaari enda poole – seega elektronegatiivsus on see mõõt, mis määrab, kumma partneriga koos elektron lahkub sideme katkedes. Elektronegatiivsus üldiselt suureneb perioodis vasakult paremale, võrdsete partnerite kohta aga väitsime, et nende puhul on siduv elektronpaar võrdselt jaotunud. Biokeemias on aga tähtsad just võrdsete partnerite C–C-sidemete ümberkorraldused. Sellepärast tutvumegi ühe niisugusega, et näha, kuidas reaktsiooni tarbeks nihutatakse elektronide võrdne jaotumine ebavõrdseks.

Väide elektroni võrdsest jaotumisest oleks tõene küll kahe seotud C–C-aatomi kohta isoleerituna ümbruskonnast, aga kummalgi aatomil on ju veel kolm aktiivset elektroni, mis võivad moodustada sidemeid rohkem või vähem elektronegatiivsete partneritega. Need aga ei jäta mõju avaldamata ka meid huvitavale C–C-sidemele, nihutades selle elektrontasakaalu. Suuremates molekulides ei ole järjestikused C–C-sidemed seega enam võrdselt elektronegatiivsed, vaid sidet moodustava elektronpaari kese võib olla tugevasti ühe või teise partneri poole nihutatud. *Biokeemia mõistmine tähendab esmajoones sidemete omavahelise vastastikmõju arvestamist reaktsioonimehhanismides*, mille kirjeldamiseks kasutatakse ka vastavaid termineid.

Elektronide puudujäägiga süsinikku nimetatakse *elektrofiiliks*, elektronide liiaga süsinikku aga *nukleofiiliks* – esimene eelistab partnerina nukleofiili, teine aga elektrofiili. Teisiti öeldes on elektrofiiliks positiivset osalaengut kandev süsinik, nukleofiiliks aga liigse elektronpaariga süsinik. Kui toimub uue C–C-sideme moodustumine molekuli ümberkorralduse käigus, siis liigub elektronirikkama nukleofiilse süsiniku elektronpaar elektronivaesema elektrofiilse süsinikuaatomi poole. Reaktsioonimehhanismi skeemil tähistab elektronpaari liikumist kaarjas nool, mis algab nukleofiililt ja lõpeb elektrofiilil. Elektronide liikumise lõpptulemuseks on uue kovalentse sideme moodustumine süsiniku aatomite vahel, kusjuures nukleofiil panustab sidemesse elektronpaari, elektrofiil aga tühja orbitaali (joonis 3.43).



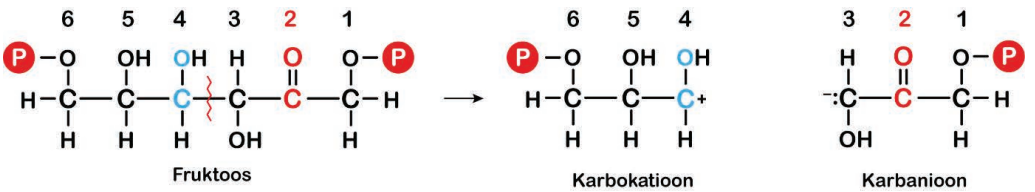
Joonis 3.43. C–C-sideme moodustumine. Side moodustub nukleofiilse süsiniku karbaniooni ja hapnikuga seotud elektrofiilse süsiniku vahel. Sidet moodustava elektronpaari liikumist nukleofiilse süsiniku poolt elektrofiilse süsiniku poole tähistab kaarjas reaktsiooninool. *Nukleofiilse ataki* tulemusena katkeb üks kahest C ja O vahelisest sidemest ning seni sidet moodustanud elektronpaar maandub elektrofiilsemal asjaosalisel – O aatomil.

Orgaanilistes ühendites käituvad elektrofiilina reeglina süsinikuaatomid, mis on sidemes neist elektronegatiivsemate elementide aatomitega nagu lämmastik, hapnik või halogeenid. Neil on selle sideme tõttu positiivne osalaeng, kuna valentselektron on (osaliselt) elektronegatiivsemale partnerile siirdunud. Sageli esinev omapärane nukleofiil on C=C kaksikside, milles üks on σ-side ja teine on π-side. π-sidemes olev elektronpaar võib olla isegi üsna võrdselt partnerite vahel jaotunud, kuid seda sidet moodustavate *p*-orbitaalide suurema kauguse tõttu tuumast on see elektronpaar tuumadega lõdvemalt seotud ning seetõttu kergemini kasutatav uue sideme moodustamiseks mõne elektrofiilsema aatomiga.

Konkreetse reaktsiooni näitena vaatleme C–C-sideme katkestamist ühes bioenergeetika jaoks keskses reaktsioonis, kuuesüsinikulise süsivesiku fruktoos-1,6-bisfosfaadi lõhmumisel kaheks kolmesüsinikuliseks trioosfosfaadiks glükolüüsiraja neljandas reaktsioonis – aldolaasireaktsioonis. Selles reaktsioonis katkeb σ-side sp^3-hübridiseeritud C3 ja C4 süsinikuaatomite vahel fruktoos-1,6-bisfosfaadi süsinikselgroos (joonis 3.44).

Lihtsaim viis oleks see side lihtsalt „katki tõmmata", jättes kummagi valentselektroni oma endise peremehe juurde – selle tulemusena saaksime kaks radikaali (partnerita valentselektroni), mis mõlemad otsivad partnerit – sideme niisugust katkemist nimetatakse keemias *homolüütiliseks*. Aga et selle tulemusena tekkinud radikaalid ei ole stabiilsed, püüdes leida partnereid, siis biokeemias homolüütiline lõhmumine ei ole tüüpiline.

Tegelikult katkeb C4–C3-side mõlema elektroni ülekandumisega C3 juurde, mille tulemusena muutub viimane negatiivset laengut kandvaks *karbanioonik*s, valentselektroni kaotanud

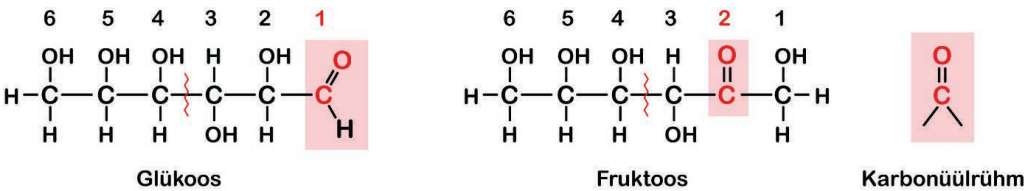


Joonis 3.44. Fruktoosi lagunemine C3–C4 vahelise sideme lõhmumisel. Fruktoosi heterolüütilisel lõhmumisel tekivad kolmesüsinikulised ioonsed (laetud) vaheuhendid. Nende laengust tuleneva kõrge energia alandamine aitab kaasa fruktoosi poolitamisele.

C4 süsinikust saab aga positiivset laengut kandev *karbokatioon*. Niisugust sideme katkemist nimetatakse *heterolüütiliseks* ja see on biokeemilistes reaktsioonides sagedamini esinev.

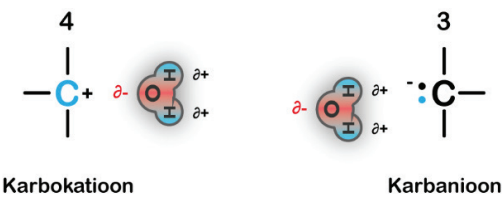
Kuna isoleeritud C–C-sidemes oleksid partnerid võrdselt elektronegatiivsed, siis keerukamas molekulis tuleb katkestuse positiivne ja negatiivne pool ette määrata asjaosaliste süsinike teiste partneraatomite abiga.

Fruktoos-1,6-bisfosfaadi C3–C4-sideme heterolüütilise lõhmumise *polaarsuse määrab fruktoosi enda struktuur.* See on oluline asjaolu, sest aitab meil hiljem mõista glükolüüsi keemilist loogikat. Glükolüüsiraja alguses isomeriseeritakse raja lähteühend, *aldoheksoos* glükoos, *ketoheksoosiks* fruktoos, kandes karbonüülrühma C1 juurest C2 juurde (joonis 3.45).



Joonis 3.45. Glükolüüsiraja alguses isomeriseeritakse *aldoheksoos* glükoos *ketoheksoosiks* fruktoos, kandes karbonüülrühma C1 juurest C2 juurde (sellel ja järgnevatel joonistel on esimese ja kuuenda positsiooni susinike juures hüdroksuulruhmad OH, fosfaadid OP on tahistamata).

Just see määrabki karboioonide polaarsuse C3–C4-sideme heterolüütilisel lõhmumisel. Üldiselt on nii karbanioonid kui karbokatioonid oma elektrivälja tõttu kõrge energiaga vaheühendid. Mida rohkem on võimalik nende energiat alandada – see tähendab nende laengute elektrivälja siduda vastasnimeliste laengutega – seda ladusamalt sideme katkemine kulgeb. Esimesena aitab sellele kaasa reaktsiooni toimumine vesilahuses – mis on polaarne lahusti. Molekuli ühel poolel positiivset, teisel poolel negatiivset osalaengut kandvad vee molekulid varjestavad karboioonide elektrivälja (joonis 3.46).



Joonis 3.46. Ioonsete vaheühendite stabiliseerimine polaarsete lahustimolekulide varjestava toimega.

Polaarne lahusti aga varjestab mõlemat karboiooni võrdselt, seega *ei määra kummagi C aatomi ioniseerumise polaarsust.* Seda saab teha laengut stabiliseeriv struktuur, mis kujuneb välja ühe karboiooni poolel.

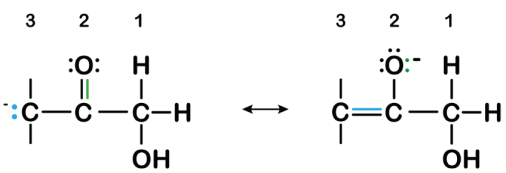
Fruktoosi lagunemisel tekkinud karbaniooni stabiliseerib täiendavalt *resonantsinähtus*. Resonantsi sisu seisneb võimaluses ühe aatomi valentskihis olevat elektroni *(tema lainefunktsiooni) mitme aatomi vahel laiali jaotada* ehk *delokaliseerida*. Tüüpiline resonantsstruktuur on süsiniku aatomite reas vahelduv üksik- ja kaksiksidemete rida, milles üksik- ja kaksiksidemete asukohad võivad vahetuda, seega valentselektronide jaotumine piki ahelat ei ole üheselt määratud (joonis 3.47).



Joonis 3.47. Üksik- ja kaksiksidemete vaheldumise resonants süsiniku aatomite reas.

Fruktoosi lagunemisel tekkinud C3 karbaniooni stabiliseerib resonants, jagades tema elektronpaari kõrval oleva karbonüülrühmaga kahel võimalikul viisil, nii nagu näitavad järgmised resonants-piirstruktuurid (joonis 3.48).

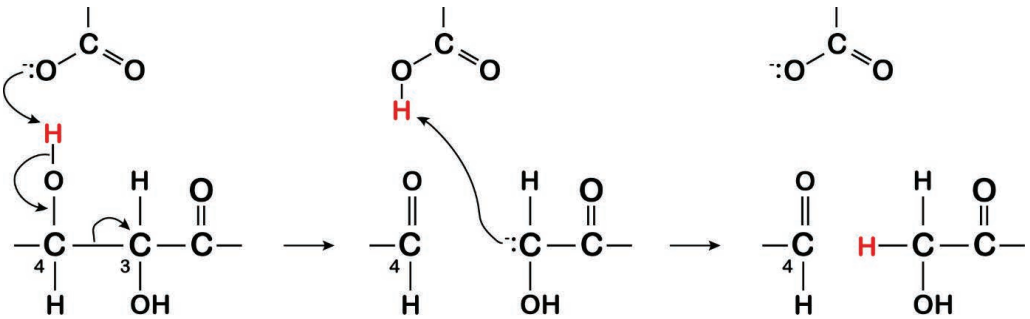
Selline elektronpaari delokaliseerimine on võimalik aga ainult juhul, kui karbonüülrühm C=O paikneb vahetult C3 süsiniku kõrval (*α*-asendis), just nii, nagu see fruktoosis on. Et see nii oleks, isomeeritakse glükoos fruktoosiks enne selle poolitamist, mille tulemusena tekib võimalus hajutada negatiivset laengut – sellega luues võimaluse siduda prootoni kas C3 karbaniooni või karbonüülrühma



Joonis 3.48. Elektronpaari resonantne delokaliseerumine jagab negatiivse laengu süsiniku C3 ja karbonüülrühma hapniku vahel.

hapnikiooniga. Elektroni soodustatud jaotumine resonantsstruktuuris karbaniooni ja karbonüülrühma hapniku vahel määrab karboioonide polaarsuse fruktoosi heterolüütilisel lõhmumisel. Nüüd jääb üle vaid mõista, kuidas neutraliseeritakse karboioonid reaktsiooni lõppfaasis.

Lõhmunud molekuli karboioonset struktuuri vaadates on selge, et selle ülesande lahendaks vesinikiooni H^+ ülekanne C4 juures olevast OH-rühmast $C3^-$ karbanioonile. Selle leiab ensüümi reaktsioonitaskust, kus see on reaktsiooni käigus ajutiselt seotud ensüümi aminohappe karboksüülrühmaga. Fruktoosbisfosfaadi heterolüütiline lõhmumine aldolaasireaktsiooni käigus toimub siis kokkuvõttes järgmiselt (joonis 3.49). Ensüüm seob oma reaktsioonitaskusse prootoni C4 juures olevast OH rühmast. Samaaegselt lõhmub C4–C3-side heterolüütiliselt. Moodustunud C4 karbokatioon neutraliseerub, moodustades karbonüülrühma C4 juures. Karbanioon



Joonis 3.49. Elektroni ülekanded C4–C3 vahelise sideme heterolüütilisel lõhmumisel fruktoosis. Üleval on ensüümi karboksüülrühm, mis ajutiselt seob vesiniku.

C3 neutraliseerub prootoni ülekandega ensüümi reaktsioonitaskust.

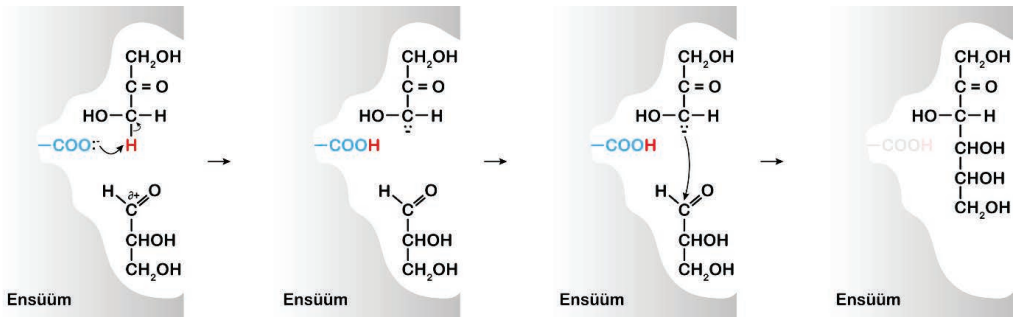
Selle näitega saime teada, et valentssidemete heterolüütiliseks ümberkorraldamiseks vajalikud uued partnerioonid ei pea pärinema tingimata kolmandalt osalistelt, nagu seda on lahusti veest saadavad H^+ ja OH^-, vaid selleks saab kasutada süsinikühendis juba olemas oleva OH-rühma prootonit. C4–C3-sideme heterolüütilisel lõhmumisel tuuakse valentselektron C4 juurest kaasa, tekitades C3 karbaniooni. Viimase neutraliseerimiseks tuuakse ka prooton ensüümi karboksüülrühma abiga C4 juurest C3 juurde.

Samavõrd kui C–C-sideme katkemine, on bioenergeetikas oluline ka sellesama sideme tekkimine. See pole sugugi triviaalne ülesanne, sest eeldab kahe erineva süsinikuaatomi olemasolu, millest ühel peab valentskihis esinema elektronide puudujääk, teisel aga elektronide liig. Niisuguse polariseerumise äärmuseks olid karboioonsed seisundid, mis kujunesid välja pärast sideme täielikku katkemist ülalkirjeldatud lõhmumisreaktsioonis. Sarnase seisundini tuleks C-partnerid viia ka enne uue sideme moodustumist. Niisuguse uut sidet tekitava reaktsiooni näiteks võiks olla eespool vaadatud aldolaasireaktsiooni pööre, mille käigus seotakse C–C-sidemega kokku glütseeraldehüüd ja dihüdroksüatsetoon (joonis 3.50).

Teistsugust süsinikku siduvat reaktsiooni, mille käigus side moodustatakse CO_2 süsinikuaatomiga, vaatleme fotosünteesis (peatükk 6).

3.20. Peatüki kokkuvõte

Selles peatükis ehitasime üles oma füüsikalise mõistmise süsteemi. Alustasime nii, nagu seda tegi Isaac Newton, defineerides keha, asukoha, liikumise, kiiruse, kiirenduse ja jõu mõiste. Töö kaudu jõudsime välja potentsiaalse ja kineetilise energia mõisteni. Energia jäävuse seadus aga selgitas, et kogu universum – aatomitest kuni galaktikateni – eksisteerib pideva võnkumise seisundis: elektri- või gravitatsioonivälja mõjul omavahel kokku tõmmatuna kukuvad kehad pide-



Joonis 3.50. Lihtsustatud skeem karbanioonse süsiniku tekkest ensüümi aldolaas reaktsioonitaskus. Dihüdroksüatsetooni C3 süsiniku küljest seob ensüümi karboksüülrühm prootoni kujul vesiniku. Seni C–H-sidet moodustanud elektronpaar jääb C3 süsinikuaatomile. Vaba elektronpaariga karbanioonne C3 süsinik atakeerib nukleofiilina elektrofiilset süsinikku glütseeraldehüüdi karbonüülrühmas ja moodustub C–C-side, samal ajal kandub prooton karbonüülrühma hapnikule. Tulemuseks on fruktoosi süntees dihüdroksüatsetoonist ja glütseeraldehüüdist.

valt üksteisele, kuid ikka veidi mööda. Pideva võnkumise käigus on kineetiline energia maksimaalne üksteisest lähimalt möödudes, potentsiaalne energia aga kaugeimast punktist tagasi pöördudes. Kosmoses on selle reegli erandiks harv juhus, kui kehad põrkuvad: siis hajub mõlema keha osakeste kindlasuunalise liikumise energia laiali osakeste soojusliikumise energiaks. Kui niisuguseid põrkumisi on kogunenud väga palju, siis on kokku kasvanud suur kuum keha, mida näeme tähena.

Aatomis toimub niisamasugune võnkumine tuuma ja elektroni vahel. Kuigi me analüüsisime täpsemalt ringjoonelist orbiiti, millel tiireldes kineetiline ja potentsiaalne energia on konstantsed, on see vaid matemaatiliselt lihtsaim erijuht. Üldisem on väga piklik orbiit, millel tiirlemine pigem läheneb võnkuvale liikumisele kord ühele, siis teisele poole tuuma. Kokkupõrget tuumaga aga toimuda ei saa, sest nii väikestel kehadel, nagu seda on elektron ja prooton, ei ole kindlat mõõtu. Kui täht hakkab ülearust soojusenergiat välja saatma valguskiirgusena alles siis, kui tema mass on põrgetes kuumenenud paljude tuhandete kraadideni, siis ümber tuuma võnkleva elektroni energia ei pruugi vahepeal soojuseks muutuda, vaid võib kiirguda valgusena (elektromagnetilise kiirgusena) otsekohe, kui elektroni energia mingil põhjusel muutub. See põhjus ei saa olla otsepõrge tuumaga, vaid sellel on keerukam tõenäosuslik iseloom, mida me praegu veel täpselt ei mõista. Oluline on aga see, et aatomis saab elektroni energia kasvada ja kahaneda vaid täiesti kindlate astmetena, mis väljenduvad selles, et aatom saab neelata ja välja kiirata vaid kindlate lainepikkustega elektromagnetilist kiirgust. Sellest tõsiasjast sai alguse kvantmehaanika ehk lainemehaanika.

Kvantmehaanika ettekujutuses elektron ei ole mitte pisike laengut ja massi omav punktikene, vaid lainetus ruumis.

Tema lainepikkus on seda lühem, mida suurem on tema liikumise kiirus ehk kineetiline energia, aga vabalt ruumis liikudes ei ole tema asukohta võimalik täpsustada. Ometi me teame, et kui meil on tegemist näiteks vesiniku aatomiga, siis selle sees on üks prooton ja üks elektron – sellega on elektroni asukoht juba palju täpsemini piiritletud. Arutledes edasi, miks elektron seal aatomis püsib, siis sellepärast, et tuuma tõmbejõud hoiab teda seal kinni. Et energia mõiste on üks ja seesama nii klassikalises kui ka kvantmehaanikas, võib ette kujutada, et lainetav elektron on langenud tuuma negatiivse potentsiaalse energia lehtrikujulisse auku ja lainetab nüüd edasi seal sees, pöördudes tagasi ehk „peegeldudes" kõrgema potentsiaaliga seinalt, millest üle kandumiseks tema kineetilisest energiast ei jätku. Niisugusesse potentsiaaliauku mahub aga täpselt sisse ainult niisugune elektron, mille lainepikkus sobib augu mõõduga. Et lainepikkuse määrab kineetiline energia ehk liikumise kiirus, siis seab potentsiaaliaugu ruumiline mõõt ette tingimuse, kui suur võib olla selle sees lainetava elektroni kineetiline energia. Neid väärtusi ei ole aga mitte üks, vaid mitu: vastavalt elektroni energiat suurendades mahub potentsiaaliauku üks, kaks, kolm jne eri pikkusega lainet.

Niisugune ongi lubatud energiatasemete kvantiseerimise põhimõte. Eriti piltlik oli see idealiseeritud potentsiaalikaevus, millel oli tasane põhi ja järsud lõpmatu kõrged seinad. Et kogu põhja pikkuses oli potentsiaalne energia null, siis ka elektroni kineetiline energia oli konstantne üle kogu põhja, mille tulemusena oli elektroni lainetus harmooniline, sinusoidaalne. Lubatud olid kineetilise energia väärtused, millele vastas täisarv poollaineid kaevu diameetril ehk täpsemalt täisarv edasi-tagasi peegeldunud laineid. Madalaimale energiale vastas üks pikim laine, teisele kaks kaks korda lühemat, kolmandale kolm kolm korda lühemat lainet jne, ehk lubatud energiatasemed kasvasid võrdeliselt täisarvuga n, mis tähendas lainete summaarset arvu.

Tsentraalsümmeetrilises aatomis tuumaga selle keskpunktis on olukord palju keerulisem: potentsiaalne energia langeb miinus lõpmatusse tuuma kohal ja kasvab raadiuse suurenedes nullini. Niisuguses väljas vabalt liikuva elektroni summaarne energia on küll konstantne, kuid kineetiline energia kasvab ja kahaneb vastupidiselt potentsiaalsele energiale. See aga tähendab, et elektroni lainetuse kuju raadiuse suurenedes on kaugel sinusoidaalsest: tuuma lähedal on lainepikkus väga lühike, kuid pikeneb tuumast eemaldudes vastavalt kineetilise energia kahanemisele. Tegelikult sobis selles mõõtmes diferentsiaalvõrrandi lahendiks hoopiski kahanev eksponent – nagu mäletame, täidavad nii siinusfunktsioon kui ka eksponentsiaalfunktsioon võnkumiste võrrandi tingimust, et tema teine tuletis peab olema proportsionaalne tema endaga.

Kui radiaalsuunas oli lahend päris keeruline, siis kahes nurgamõõtmes oli olukord seesama mis lapiku põhjaga potentsiaalikaevus: ringil tiirlevad lained olid kindla lainepikkusega, mida

mahtus täpselt täisarv täisringi peale. Nendel tõusunurga θ ja asimuutnurga ϕ suunas tiirlevatel lainetel oli aga eriline tähtsus aatomi kuju määrajana. Kui ainult radiaalsuunas võnklev elektron oleks väljast vaadates ikka kerakujuline, siis tõusunurga suunas toimuvad võnked teevad aatomi number kaheksa või ristikheinalehe kujuliseks, mis võib ruumis olla orienteeritud mitmel viisil vastavalt lainetusele asimuudi suunal. Just nurgamõõtmes toimuvad võnkumised selgitavad, miks aatomid ei ole ümmargused, vaid süsiniku, vesiniku ja hapniku aatomitest saab kokku panna nii ilusa ja hästi koos püsiva struktuuri, nagu seda on näiteks meie raamatu kaanepildil olev tibu.

Et jõuda tibu kujunemisele natukenegi lähemale, uurisime molekulide moodustumist kvantmehaaniliselt võnkuvatest aatomitest. Põhimõtteliselt tähtis on see, et kahte aatomit saab koos hoida vaid omavahel tõukuvate tuumade vahel sünkroonselt koos võnkuvate elektronide pilv, mis kujuneb tihedaimaks just kahe aatomi vahelises alas, moodustades laengutest + − − + struktuuri. Vastavalt lainevõrrandist tulenevatele tingimustele on meid peamiselt huvitavate teise perioodi elementide elektronstruktuur täidetud, kui välimises valentskihis on kaheksa elektroni. Kui elemendil kaheksat elektroni ei ole, siis tuleb moodustada seotud paar ühe teise elemendi aatomiga, nii et ühiseid sidemeelektrone koos kasutades oleks kummalgi kaheksa elektroni. Iga paar ühiseid elektrone moodustab kovalentse sideme. Aatomitevahelistel sidemetel on kvantmehaaniliselt määratud suund ja pikkus, mis lõppkokkuvõttes selgitab, kuidas munast areneb tibu.

4. SOOJUSE ENERGIA

Elu vajab soojust. Soojuse olemust on olnud üsna keeruline mõista, sest temaga seoses asjad kõrvetavad, aga ka küpsevad, metalli saab lausa maagist välja sulatada. Neid muutusi põhjustavat imelist substantsi nimetati alguses flogistoniks, mis ainete sees olles andis neile mitte ainult kõrvetusvõime – nagu leegil –, vaid muutis ka nende olemust. Näiteks puu pidi olema tuha ja flogistoni ühendus, põlemine aga flogistoni lahkumine puust. See, et soojuse abil tekib veest aur, millel on võime vedurit edasi lükata, viis soojuse energeetilise olemuse mõistmiseni. Tekkis suur teadusharu *termodünaamika* mõistmaks, kuidas konstrueerida täiuslikumaid aurumasinaid – edasi aga juba sisemise tulega sisepõlemismootoreid, nagu me tänapäeval kasutame.



Flogistoni lahkumine
V. Ansko joonistus.

Soojusega on kõige otsesemalt seotud keha *temperatuur*, mida tunneme lausa käega katsudes. Sellele emotsionaalsele reaktsioonile, mis on omane ainult elusolenditele, ehitatigi üles arusaam soojusest. Temperatuuri *mõõtmiseks* leiutati mitmesuguseid vahendeid, mille näidud ei põhinenud küll aistingul, kuid olid soojuse olemusega siiski vaid väga kaudselt seotud. Suurem jagu termomeetreid näitab molekulidevahelise kauguse muutumist soojenedes, mõõtes elavhõbeda või piirituse paisumist peenes klaastorus või kahe metall-lindi paisumise erinevust bimetallvedrudes. Otsesemalt põhinevad energial termomeetrid, mille näit peegeldab gaasi rõhu muutumist, ja kiirgustermomeetrid, mis mõõdavad elektromagnetilist soojuskiirgust – viimase aluseks on molekulide põrkumistel tekkivad elektrivälja muutused.

Termodünaamilise mõtlemise keerukus tuleneb suuremas osas just sellest, et temperatuuri mõiste ei peegelda üksüheselt keha molekulide liikumise kogu ener-

giat. Temperatuuri ühik Kelvini kraad K omab küll dimensiooni J mol^{-1} (džauli mooli kohta), aga selles esinev energia on vaid osa molekulide koguenergiast – see osa, mis peegeldab molekulide kulgevat (translatoorset) liikumist – seega *niisugust liikumist, mis võib põrgata teise keha molekulidega, avaldades tollele rõhku*. Üldisemalt öeldes peegeldab temperatuur niisugust liikumist, mis võib teha mehaanilist tööd. Varjatuks jääb molekulide sees toimuv aatomite omavaheline võnkumine ja pöörlemine, kuigi suurte molekulide korral tekib siin ebamäärasus – näiteks 1 m pikkuses DNA molekulis selle osad võnklevad ikkagi sõltumatult.

Soojus on kehade aatomite/molekulide translatoorse liikumise kineetilise energia makroskoopiline väljendus. Soojusliku kineetilise energia oluline erinevus niinimetatud „kasulikust tööst" on liikumise suuna hajusus. *Kasulik töö* toimub suuri asju kindlas suunas liigutades. Aurumasinad olid esimesed inimese loodud süsteemid, mis muundasid tule soojuse energia kasulikuks tööks vedurit edasi vedades või rehepeksumasinat ringi ajades. Tänapäeva sisepõlemismootorid teevad sedasama küll tõhusamalt, kuid ikkagi nendelsamadel põhimõtetel. Soojusmasinate madala efektiivsuse peamine põhjus seisnebki selles, et molekulide juhuslikku liikumist ei saa täielikult kindlasuunaliseks pöörata – välja arvatud ehk juhul, kui saaks lõpetada molekulide täieliku paigalseisuga.

Nagu öeldud, teadusharu, mis käsitleb soojusenergiat selle makroskoopilises väljenduses – nagu seda on temperatuur ja rõhk – nimetatakse termodünaamikaks. Soojusmasinates avaldavad rõhku gaasi molekulid seina vastu põrgates, seetõttu ongi termodünaamiliste arutelude peamiseks subjektiks gaasid – gaasiline on aine kõige lihtsam olek, kus molekule on hõredalt, nad liiguvad juhuslikes suundades, põrkudes elastselt omavahel ja neid ümbritseva nõu seinte vastu. Ilma ruumala piirava kinnise seinata ei saa gaasid eksisteerida, sest molekulid hajuksid lõpmatusse ruumi (aga vaata siiski ka alajaotust 4.3 Atmosfäär). Sellest tuleneb termodünaamikas vajadus määratleda kinnine *süsteem*, mis võib olla välise keskkonnaga energiavahetuses või sellest isoleeritud.



Kasulik töö.

Milleks uurida gaasi käitumist bioenergeetikas, teades et eluprotsessid toimuvad peamiselt veekeskkonnas? Vastus peitub lahuste olemuses. Biokeemilised protsessid toimuvad lahustes,

kus tihedasti külg külje vastu paiknevate vee molekulide vahele on end kiilunud mitmesuguste lahustunud ainete molekulid, mida on siiski palju hõredamalt kui vee molekule. Vedeliku ja selles lahustunud ainete molekulide soojusliikumine toimub ikkagi sellesama kiiruse ja energiaga nagu gaasideski, välja arvatud see, et tihe vee molekulidest koosnev võrk takistab neil ühekorraga pikki vahemaid läbida.

Termodünaamika esimene seadus kõlab ehk kõige selgemini James Maxwelli öelduna: *kõik soojus on ühesugune*. Soojusliikumise kiirus ja energia on vedelikus seesama mis gaasiski oleks, molekulide liikumine aga on külg külje vastas pidevalt suunda muutev migreerumine. Molekuli vaba tee pikkus, mis näiteks õhus on põrkest põrkeni umbes 100 nm (10^{-7} m), on vees efektiivselt umbes 10 pm (10^{-11} m) – seega umbes kümme tuhat korda lühem, olles isegi väiksem kui molekuli mõõt. Molekulide vahel mõjuvad tõmbejõud hoiavad vedelikku koos. Tõmbejõud takistavad molekulidel laiali paiskuda: kahe molekuli põrkele ei järgne nende pikk laialilend, vaid tõmbejõud pöörab liikumise ümber. Vedelikus toimub molekulide soojusliikumine võnkumisena *tõmbejõudude moodustatud potentsiaaliaugus*, aga soojusliikumise kineetiline energia on ikkagi seesama mis gaasiski sellel temperatuuril oleks (vedeliku olemuse kohta vaata ka alajaotust 4.9 Osmootne rõhk).

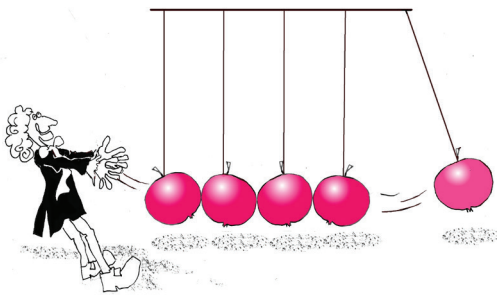
Niisiis, lahus on peamiselt lahusti molekulide hulk – elukeskkonnas siis vesi –, milles üksikud lahustunud aine molekulid paiknevad lahusti molekulide vahel. Põrked lahustunud aine molekuli ja vee molekulide vahel toimuvad vahetpidamata, kuid keemilise reaktsioonini see ei vii, sest vesi on biokeemiliselt väga inertne keskkond – tema elektronkatte redokspotentsiaal on energeetiliselt väga madal, kuna hapnik hoiab vesiniku elektrone väga tugevasti. Tulemus võib olla aga erinev siis, kui lahustunud molekuli teele jääb ette teine lahustunud molekul. Oletame näiteks, et lahustati suhkrut. Suhkur on tahke aine, mis lahustus tänu sellele, et vee molekulid ümbritsesid suhkrukristalli pindmist molekuli kleepuva kihina. Vee tõmbejõud suhkrumolekulile on tugevam kui teiste suhkrumolekulide tõmbejõud. Lahustumise protsess kristalli pinnalt on teatud määral sarnane aurumisega vedeliku pinnalt.

Lahustunud aineid võib tõepoolest vaadelda gaasidena, rakendades gaasi rõhku määravaid seadusi, aga ainult seni, kuni lahustunud molekulide omavahelised põrked toimuvad harva – see tähendab suhteliselt madalate kontsentratsioonide piirkonnas. Näiteks kui lahuses juhuslikult põrkuvad omavahel kaks suhkru molekuli, siis nende põrge ei ole enam täiesti elastne, vaid needsamad tõmbejõud, mis kristalli koos hoiavad, püüavad ka kaht molekuli omavahel kokku siduda. Isegi kui see kohe ei õnnestu ja uus kahemolekuliline moodustis elab vaid lühikest aega, on osa kummagi molekuli liikumisenergiast omavahel seotud ega väljendu enam translatoorses liikumises – seega ei väljendu temperatuuris ja rõhus.

Ühes liitris vees on 1000 g / 18 g mol^{-1} = 55,6 mooli, see tähendab, et vesi ise on 55,6 M (molaarse kontsentratsiooniga) aine. Mingi aine ühemolaarses vesilahuses on üks lahustunud aine molekul iga 55 vee molekuli kohta, seega lahustunud aine molekulil iga viiekümne viies põrge on teise omasugusega. Siit võib hinnata, et umbes üks mool liitris ehk ühemolaarne kontsentratsioon võiks olla kõrgeim praktiline piir, milleni lahuseid võiks gaasidena käsitleda. Rakkude metabolismis osalevate ainete summaarsed kontsentratsioonid ulatuvad tavaliselt umbes 0,3-molaarseni, seega elusrakkudes võime lahuseid üsna julgelt käsitada gaasidena. Selleks peamegi meelde tuletama gaaside kohta käivaid teadmisi.

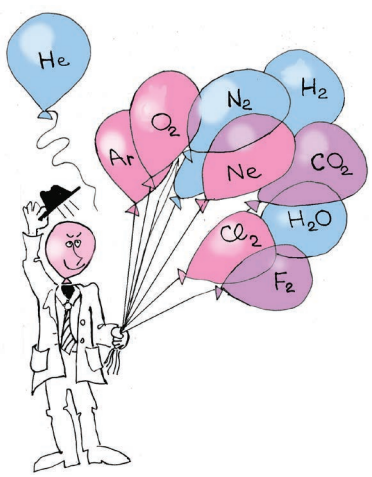
4.1. Aine gaasiline olekufaas. Mooli mõiste

Aine on gaasilises olekufaasis, kui molekulid ei ole omavahel seotud, vaid liiguvad vabalt ruumis, elastselt põrkudes nii omavahel kui ka ümbritseva nõu seintega. Elastsed põrked on niisugused, kus Newtoni kolmas – impulsi jäävuse seadus – kehtib. See tähendab, et kogu molekulide translatoorse liikumise energia jaguneb põrkel ümber põrkuvate molekulide vahel, osa sellest *ei kandu üle molekuli siseenergiaks*, mis tema liikumises ei osale: põrkes osalevate molekulide impulsside summa $m_1v_1 + m_2v_2$ ei muutu, kuigi impulsid jaotuvad ümber. Lihtsaim näide on paigalseisva ja liikuva molekuli otsepõrge, pärast mida enne paigal olnud molekul nüüd liigub ja enne liikunud molekul nüüd seisab paigal – põrkel kiirused vahetuvad.



Põrkel kiirused vahetuvad.

Nõu seinad peavad gaasi ümbritsema selleks, et molekulid ruumis laiali ei lendaks. Kinnises nõus oleval gaasil on rida omadusi, mida saab mõõta ja mis on omavahel füüsikaseadustega seotud. Need omadused iseloomustavad mitte enam individuaalset molekuli, vaid molekulide kollektiivi tervikuna. Toatemperatuuril



Gaasid toatemperatuuril.

on gaasilised ained näiteks H_2, He, N_2, O_2, F_2, Ne, Cl_2, Ar, CO_2, H_2O (aur). Nagu näeme, võib gaasi molekul koosneda ühest (väärisgaasid), kahest või enamast aatomist, nii et molekulide arv ja nende kogumass võib olla väga erinev sõltuvalt molekuli ehitusest.

Gaasi hulga mõõtmiseks võib kasutada tema massi kilogrammides, aga kuna erinevate gaaside üksikmolekulid on erineva massiga, siis vastab ühele kilogrammile erinev hulk molekule. Gaaside füüsikaliste omaduste määramisel on aga oluline just *molekulide arv ruumalaühikus*. Seetõttu on gaasi hulga mõõtühikuks sobiv valida mingi kindel molekulide arv, aga siis loomulikult ei ole mass konstantne. Keemiliste ainete hulka mõõdetaksegi seetõttu *moolides*. Mooli mõiste kujunes välja gramm-aatomi või gramm-molekuli mõistest. *Gramm-molekul ehk mool on aine hulk grammides, mis on arvuliselt võrdne selle aine molekulmassiga daltonites*. Gramm-aatom on siis vastavalt aine hulk grammides, mis on arvuliselt võrdne selle aine aatommassiga.

Aatomi ja molekuli massi määrab peamiselt aatomituumade mass. Tuumas on nii prootonid kui ka neutronid, kusjuures element (aine) on määratud prootonite arvuga, millele vastab ka seesama elektronide arv. Neutronite arv ei ole aga elemendil kindel. Erineva neutronite arvuga, kuid sama prootonite arvuga elemente nimetatakse *isotoopideks*, ja neil on vastavalt erinev aatommass. Seetõttu tuleb eri isotoopide segu puhul gramm-molekuli arvuliseks väärtuseks lugeda aatomi keskmine mass. *Aatomi massi ühikuks loetakse 1/12 süsiniku isotoobi ^{12}C aatomi massist*. Selle ühiku nimi on *dalton* (D) Inglise keemiku John Daltoni (1766–1844) järgi ja tema suurus on lähedane vesiniku aatomi isotoobi ^{1}H massile. Väike erinevus tuleb sellest, et süsiniku tuumas on kuus prootonit ja kuus neutronit, mille massid keskmistuvad daltonis. Vesinikus aga neutron puudub ja massi määrab prooton – see ongi põhjuseks, miks ühikuks ei saa võtta vesinikku, vaid võetakse kuus prootonit ja kuus neutronit sisaldava C tuuma keskmine mass prootoni pluss neutroni kohta. Keskmiste aatommasside näited (sulgudes tähtsamad isotoobid, nurksulgudes radioaktiivsed) on järgmised:

H: 1,008(1,2,[3]); 6800/1

C: 12,011(12,13,[14]); 98,89/1,108%

N: 14,007(14,15); 99,4/0,4%

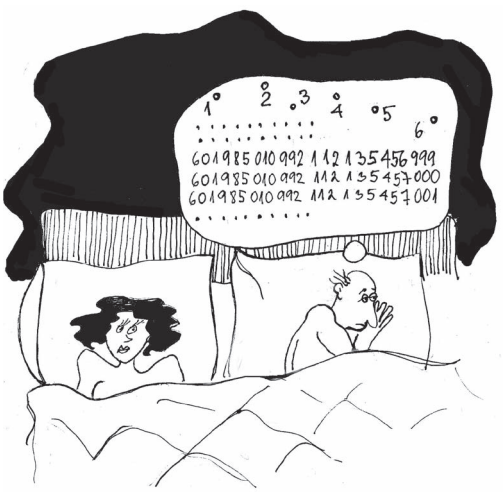
O: 15,999(16,17,18); 99,76/0,037/0,204%

P: 30,0(31,[32]) 100%

Nagu näeme, on isotoopide segus domineeriv üks ja aatomkaalude erinevused täisarvudest on suhteliselt väikesed (teises reas on toodud isotoopide aatomite arvude suhted). Vastuolu hapniku ja fosfori põhi-isotoopide massis tuleneb sellest, et keskmised massiarvud 15,999 ja 30,0 kujunevad välja neutroneid ja prootoneid siduvate jõudude olemasolul – neutroni ja prootoni mass sõltuvad neid tuumaks siduvate jõudude tugevusest.

Gaasidena esinevad H_2, N_2 ja O_2, nende gramm-molekul on siis vastavalt 2, 28 ja 32 g ainet.

Kuna gramm-molekuli ehk mooli mass suureneb proportsionaalselt ühe molekuli massiga, siis on gramm-molekulis alati ühepalju molekule, sõltumata molekuli massist. See arv on $6{,}02214179 \cdot 10^{23}$, tuntud Avogadro arvuna Itaalia keemiku Amedeo Avogadro (1776–1856) järgi. Mooli võib seega defineerida ka kui *aine hulka, milles on Avogadro arv molekule*, aga see definitsioon ei anna võtit, kuidas ikkagi katse tegemiseks võtta üks mool ainet. Ülaltoodud definitsioon molekulmassi kaudu aga ütleb otsekohe, et näiteks üks mool vett on 18 g. Amedeo Avogadro ise mõistis küll seda, et erinevate ainete gramm-aatomis peab olema üks ja seesama arv aatomeid, aga selle arvulise väärtuse määras alles 1865. aastal Saksa keemik Johann Josef Loschmidt (1821–1895) gaaside ruumala alusel. Kaasaegne ülitäpne arv põhineb ühe aatomi ruumala mõõdul räni kristallis.



Avogadro arvu kontrollimine.

4.2. Gaasi olekuparameetrid, ideaalse gaasi olekuvõrrand

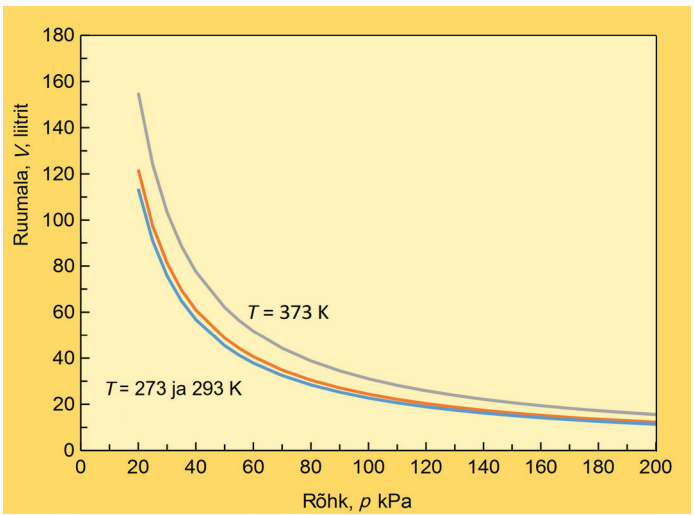
Kuna gaasis molekulid ei ole üksteisega seotud, vaid liiguvad vabalt, põrkudes nii omavahel kui ka nõu seintega, siis on gaasi *ruumala* alati määratud seda mahutava nõu ruumalaga. Gaasi enese määratud olekuparameetriteks on *temperatuur* ja *rõhk* nõu seintele.

Rõhk on füüsikaline suurus, mida mõõdetakse pinnaühikule mõjuva jõuga. Rõhu ühikuks on N m^{-2} ehk paskal (Pa) Prantsuse matemaatiku Blaise Pascali (1623–1662) järgi. Gaasi rõhk tuleneb sellest, et molekulid põrkuvad nõu seintelt tagasi, avaldades põrkel seinale jõudu vastavalt Newtoni kolmandale seadusele. *Temperatuur iseloomustab gaasi molekulide liikumise kineetilist energiat*. Temperatuur on null, kui molekulid on paigal, ja kasvab võrdeliselt molekulide kineetilise energia mv^2 / 2 suurenemisega. Seega, temperatuur kasvab võrdeliselt molekulide liikumise kiiruse ruuduga, kiirus ise aga kasvab ruutjuurega temperatuurist. Füüsikaliselt mõtestatud temperatuuri ühikuks on Kelvini kraad K – absoluutse temperatuuri skaala, mille nullväärtus vastab molekuli translatoorse liikumise kineetilisele energiale null. Igapäevaelus aga mõõdetakse temperatuuri meie maal Celsiuse skaala järgi (Rootsi astronoom Anders Celsius, 1701–1744), kus vee külmumistempera-

tuuriks loetakse 0 °C ja keemistemperatuuriks 100 °C. USAs näiteks mõõdetakse temperatuuri Fahrenheiti skaala järgi (Hollandi-Saksa füüsik Daniel Gabriel Fahrenheit, 1686–1736), mis on °C skaalaga seotud järgmiselt: °C = (F – 32)(5 / 9). Näiteks 0 °C = 32 °F, 100 °C = 212 °F.

Nii nagu mitme teisegi füüsikasuuruse puhul, on ka temperatuuri puhul ühikute süsteem ebajärjekindel. Temperatuur ei võrdu 1 K siis, kui molekulide kineetiline energia on 1 J mooli kohta. Temperatuur ja selle ühik võeti tarvitusele ammu enne seda, kui mõisteti, et see suurus väljendab molekulide translatoorse liikumise kineetilist energiat. Seosed gaasi temperatuuri, rõhu ja ruumala vahel leiti kõigepealt katseliselt ja alles hiljem anti neile molekulaar-kineetiline seletus. Soojuslike protsesside mõistmise keerukus seisnebki peamiselt selles, et temperatuur ei ole füüsikaliselt otsene mõiste, vaid on keerukalt seotud molekuli sisestruktuuri ja summaarse energiaga.

Termodünaamika käsitab gaasilist süsteemi anumana, mille ruumala saab muuta (näiteks silinder ja kolb) ja mis võib olla kas ümbritseva keskkonnaga soojusvahetuses või sellest isoleeritud. Kes on jalgrattakummi käsipumbaga täitnud, see teab, et õhku pumbakolviga kokku surudes selle vasturõhk suureneb, kui ruumala väheneb. Kiiresti pumbates läheb pump soojaks, aga jahtub varsti. Tõepoolest, kui süsteem on isoleeritud, siis gaasi kokku surudes tõusevad nii selle rõhk kui ka temperatuur – niisugust protsessi nimetatakse *adiabaatseks*. Gaasi temperatuur tõuseb sellepärast, et vastu liikuvat kolbi põrkuv molekul saab teda kiirendava tagasilöögi, nii nagu see toimub tennisepalli reketiga tagasi lüües.



Joonis 4.1. Ideaalse gaasi *pV* graafik. Kui temperatuur konstantne hoida, siis rõhku tõstes gaasi ruumala väheneb või ruumala vähendades gaasi rõhk tõuseb.

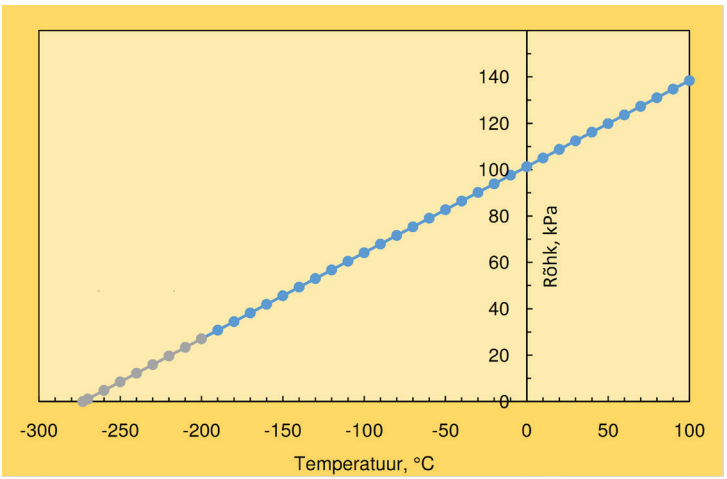
Adiabaatset protsessi me siin detailselt ei analüüsi, sest seda ainevahetuses ette ei tule – rakkudes olev suur hulk vett stabiliseerib temperatuuri. Gaasist rääkides aga, olles selle kokku surunud, ootame, kuni tema temperatuur saab jälle võrdseks nõu seinte taga oleva väliskeskkonna temperatuuriga. Protsessi, mille jooksul temperatuur *hoitakse* konstantne (just nimelt *hoitakse* soojust eemaldades või lisades, sest iseenesest see nii ei ole), nimetatakse *isotermiliseks*.

Kui gaasi sisaldava nõu ruumala isotermiliselt vähendada, siis rõhk tõuseb pöördvõrdeliselt ruumala vähenemisega. Paljudes katsetes leiti, et rõhu ja ruumala korrutis jääb konstantseks, aga selle konstandi väärtus sõltub hoitavast temperatuurist (joonis 4.1):

$$pV = Const \qquad (4.1)$$

Kui aga jätta ruumala konstantseks (seda olekut nimetatakse *isokooriliseks*) ja gaasi jahutada, siis temperatuuri langedes rõhk langeb võrdeliselt temperatuuriga (joonis 4.2):

$$\frac{p}{T} = Const \qquad (4.2)$$



Joonis 4.2. Ideaalse gaasi *pT* graafik. Kui ruumala konstantne hoida, siis temperatuuri langetades rõhk väheneb lineaarselt (sinised punktid). Sirget ekstrapoleerides jõuaks rõhk nullini temperatuuril –273 °C (hallid punktid). Reaalse gaasiga seda ei juhtu, sest gaas muutub vedelikuks, mille rõhk langeb järsult.

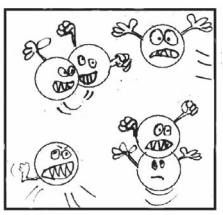
Jooniselt 4.2 selgub otsekohe absoluutse nulltemperatuuri olemus: see on niisugune temperatuur, mille juures gaasi rõhk jõuaks lineaarselt nullini, kui gaasi õnnestuks nii kaugele maha jahutada. Rõhk aga puudub siis, kui molekulid enam ei põrka vastu nõu seinu, see tähendab enam ei liigu. Seega, absoluutse

nulli juures on molekulide soojusliikumine lakanud. Tegelikes gaasides saab temperatuuri viia kõige madalamale, kui jahutada väärisgaasi heeliumi – Celsiuse skaalal on see väärtus –268 °C ehk 5 K – ja ikkagi säilib veel väga nõrk gaasi rõhk. Lämmastikku jahutades kehtib valem 4.2 kuni –210 °C-ni (63 K), siis langeb rõhk järsult, sest gaas kondenseerub vedelikuks. Veeauru jahutades juhtub see 100 °C juures, mil auru edasi jahutades hakkab rõhk langema väga kiiresti.

Neid komplikatsioone vältimaks tuletatakse absoluutse nulltemperatuuri väärtus, ekstrapoleerides gaasi temperatuuri ja rõhu seost lineaarselt edasi, kuni sirgjoon (joonis 4.2) lõikub abstsissteljega, kuigi tegelikud gaasid käituvad madalatel temperatuuridel teisiti. Sellele sirgjoonele vastavalt käituks *ideaalne gaas*, milles molekulide vahel ei toimi tõmbejõud, mis põhjustavad molekulide kokkukleepumise vedelikuks. Siin kirjeldatavad gaaside seadused kehtivadki ideaalse gaasi jaoks. Reaalsetes gaasides mõjuvad molekulide vahel tõmbejõud – van der Waalsi jõud – mis alates mingist küllalt madalast temperatuurist osutuvad tugevamaks kui molekulide liikumise inertsijõud põrkel, põhjustades vedeliku moodustumise molekulide kokkukleepumise teel.



Ideaalne gaas



Reaalne gaas

Edaspidi kasutame valemites ja arutelludes ainult absoluutset temperatuuri T mõõdetuna Kelvini kraadides K, mille nullväärtus vastab kineetilisele energiale null, kraadi pikkus on aga ikkagi võrdne Celsiuse kraadiga. Valemeid 4.1 ja 4.2 saab kombineerida ja konstandile on katsetest leitud täpne väärtus. Saame seose, mida nimetatakse *ideaalse gaasi olekuvõrrandiks*:

$$\frac{pV}{T} = nR, \tag{4.3}$$

kus R on *gaaside universaalkonstant* ja n on gaasi moolide arv vaadeldavas nõus. Gaaside universaalkonstandi väärtus on R = 8,3147 ja dimensioon on

$$\frac{\mathrm{N \cdot m^3}}{\mathrm{m^2 \cdot K \cdot mol}} = \frac{\mathrm{N \cdot m}}{\mathrm{K \cdot mol}} = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K \cdot mol}}$$

(loe: džauli kelvini ja mooli kohta).

Olekuvõrrand näitab, et gaasi ruumala ja rõhu seoses on tähtis molekulide (moolide) arv, mitte konkreetse gaasi mass. Rakendades olekuvõrrandit, arvutame näiteks ühe mooli gaasi ruumala 0 °C (= 273,16 K) ja 101 300 Pa juures, mis loetakse *normaaltemperatuuriks* ja *normaalrõhuks* merepinnal:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \cdot 8{,}3147 \cdot 273{,}16}{101300} = 0{,}02242\ \mathrm{m^3} =$$

$$= 22{,}42\ \text{liitrit}. \tag{4.4}$$

Peame meeles, et ühe mooli *ideaalse gaasi ruumala normaaltingimustel*

(273 K, 101,3 kPa) on 22,4 l. Rõhu tõustes see ruumala väheneb pöördvõrdeliselt rõhuga, temperatuuri tõustes suureneb võrdeliselt absoluutse temperatuuriga. Näiteks toatemperatuuril ja normaalrõhul on mooli ruumala

$$V = 22{,}4 \cdot \frac{293}{273} = 24{,}041 \text{ liitrit}$$

Gaaside olekuvõrrandist saab arvutada gaaside rõhu sõltuvalt ruumalast V või aine kontsentratsioonist C:

$$p = \frac{nRT}{V} = CRT \qquad (4.5)$$

Valemi 4.5 puhul tuleb olla tähelepanelik mõõtühikute suhtes. Keemias kasutatakse ainete kontsentratsiooni väljendamiseks ühikut *mooli liitris* (*molaarsus*, M), mis on tuhat korda suurem ühik kui süsteemne mool m^{-3}. Arvutame näiteks atmosfääriõhu molaarse kontsentratsiooni toatemperatuuril. Kui ühe mooli ruumala on 24,04 l, siis ühes liitris on 1 / 24,04 = 0,042 M = 42 mM. Kui suur on seejuures hapniku kontsentratsioon? $[O_2]$ = 0,21 · 42 = 8,82 mM. Kui suur on CO_2 kontsentratsioon õhus? $[CO_2]$ = 0,000400 · 42 = 0,0168 mM = 16,8 μM. Süsihappegaasi kontsentratsioon õhus on madalam kui paljudel metaboliitidel rakus, mille kontsentratsioon ulatub millimolaarseni. Fotosünteesi jaoks on madal substraadi CO_2 kontsentratsioon üks tähtsamaid selle protsessi kiirust piiravaid tegureid. Ühemolaarse gaasi rõhk normaaltingimustel – see on niisugune gaas, mille ühes liitris (= 0,001 m^3!) on n = 1 mool ainet

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \cdot 8{,}3147 \cdot 273{,}16}{0{,}001} = 2271243 \text{ Pa} =$$

= 22,42 atm.

Selle valemi nimetajas ongi ruumalaks pandud liiter = 0,001 m^3. Toatemperatuuril 293,16 K on 1 M kontsentratsiooniga gaasi rõhk 24,05 atm, aga 55,6 M kontsentratsiooniga gaasis – see kontsentratsioon vastab molekulide tihedusele vees – oleks see rõhk 1337 atm.

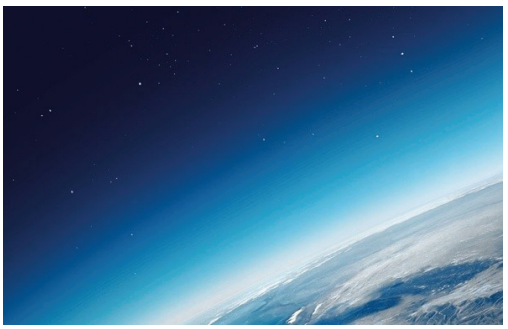
4.3. Atmosfäär, õhurõhk

Kogu bioloogiline energeetika toimub atmosfääris, heidame siis korraks pilgu ka sellele õhukesele maakera ümbritsevale gaasikihile. Meie elutähtis gaas – õhk – on gaaside segu (ruumala protsentides, kuiv õhk): N_2 (78%), O_2 (21%), Ar (1%), CO_2 (umbes 0,04%). Tavaliselt aga on õhus veel kuni 2% veeauru – vastavalt siis teiste komponentide osa väheneb. Veeauru hulk õhus on muutlik, sest õhu niiskus võib olla erinev. Ilmateates antakse õhu temperatuur Celsiuse kraadides, õhu rõhku võidakse aga anda mitmel viisil: kas millimeetrit elavhõbedasammast (mmHg), millibaari (mb) atmosfääri (atm) või siis hektopaskalit (hPa). Nendest ainult viimane on standardne SI süsteemi rõhuühik, teised on ajalooliselt kujunenud süsteemivälised ühikud. Elavhõbedasamba millimeetrid mmHg (ehk torr) näitab, kui kõrgele suudab atmosfääri rõhk üles suruda elavhõbedast samba (normaalrõhk on 760 mmHg).

See klassikaline ühik tuleneb itaalia füüsiku Evangelista Torricelli (1608–1647) nimest, kes leiutas elavhõbe-baromeetri. 1 baar = 100 000 Pa = 100 kPa on sisuliselt süsteemse ühiku kordne, normaalrõhk on 1,013 baari = 1013 mb. Tehniline atmosfäär (at) on mõnikord kasutatav manomeetrite skaalaühik autorehvide rõhu mõõtmisel. 1 at = 1 kG (jõud) cm^{-2} = 9,8 N cm^{-2} = 98 000 N m^{-2} (Pa). Meteoroloogiline atmosfäär (atm) on harva kasutatav ühik, mis võrdub normaalrõhuga (1 atm = 101 300 Pa). Meie aga kasutame allpool sõna „atmosfäär" üsna sageli ühikuna normaalrõhu tähistamiseks.

Kuna Maad katval õhukihil puudub ülemine sein, siis õhk püsib siin sellepärast, et Maa tõmbab teda gravitatsioonijõuga, seega *atmosfääri rõhk tähendab Maa pinnaühiku kohal asuva õhu kaalu*. Alumised õhukihid on ülemiste raskuse all kokku surutud, mida kõrgemale tõusta, seda hõredamaks õhk jääb. Normaalrõhul on iga m^2 maapinna kohal 101 300 / 9,8 = 10 336 kg õhku. Kui aga tahame teada, kui palju on Maa atmosfääris näiteks hapnikku või süsihappegaasi, siis tuleb vastav protsent võtta mitte massist, vaid moolide arvust. Õhu keskmine molekulaarmass on 0,78 · 28 + 0,21 · 32 + 0,01 · 40 = 29, millest leiame, et 1 m^2 kohta tuleb 10 336 · 1000 / 29 = 356414 mooli õhku, millest 21% O_2 on 74 857 mooli ehk 74857 · 32 / 1000 = 2395 kg. Kogu atmosfääris oleva gaasi hulga leiame korrutades 1 m^2 kohal oleva hulga Maa pindalaga, mis on $4\pi r^2$, Maa raadius on 40 000 000 / 2π = 6 369 420 m. Tundub uskumatu, et maapinnal asume tonnidesse ulatuva surve all. Kerge on see aga sellepärast, et keha sees olevates tühimikes, näiteks kopsudes on seesama atmosfäärirõhk või sellele lähedane. Rakkudes olev vesi aga paneks ruumala märgatavalt vähendamata vastu isegi tuhat korda suuremale rõhule.

Õhu molekulid võiksid vabalt Maa küljest lahkuda, kui neid ei takistaks raskusjõud. Seetõttu ongi õhku maapinna lähedal tihedamalt kui suurtes kõrgustes. Everesti mäe tipus on juba võimatu vabalt hingata, sest õhku on seal liiga vähe. 10 km kõrgusel, kus reisilennukid lendavad, on õhku veelgi vähem, kuid siiski küllaldaselt, et seda rasket koormat ülal kanda. Võiks ju küsida, miks need vähesedki molekulid alla ei kuku, sest raskusjõud neile ju mõjub? Tegelikult just nimelt kukuvadki. Iga molekuli võib kujutleda kui soojusliikumises juhuslikult üles põrgatatud kivikest, mis läbib oma lennutrajektoori ja langeb siis, aga tema asemele satub



Joonis 4.3. Atmosfääris on suurem osa molekule maapinnale lähemal, aga mõned saavad juhuslikest põrgetest energiat juurde, mis põrgatab need kõrgemale.

teine või põrkub seesama jällegi ülespoole. Atmosfäär pulbitseb nagu keev supp – kus pidevas tasakaalus on ülespoole põrkuvate ja raskusjõu tõttu langevate molekulide liikumine (joonis 4.3).

4.4. Gaasi molekulaar-kineetiline mudel

Oleme nüüd ettekujutusel, et gaas on suur hulk pisikesi elastseid kerakesi – molekule, mis kiiresti liiguvad pidevalt omavahel põrkudes. Kui atmosfääri mastaabis toimivad raskusjõust tingitud protsessid kõrvale jätta, siis iga väiksemat molekulide hulka peab ümbritsema mingi nõu sein, sest vastasel korral lendaksid molekulid laiali. Rõhu mõõtmiseks asetame nõu seinale manomeetri, milles olev õhuke membraan paindub gaasi rõhu all. Ei tohi aga unustada, et tavaliselt on väljaspool õhurõhk, seega niimoodi paigutatud manomeeter ei mõõda mitte gaasi absoluutset rõhku, vaid nõus oleva gaasi rõhu ja atmosfääri rõhu vahet. *Kogurõhk on siis manomeetri näit pluss väline õhurõhk.*

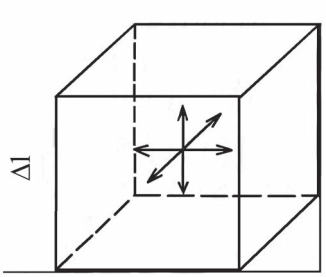
Nõu suurus määrab uuritavale gaasile piiratud ruumala. Molekulide üldarvu on parim iseloomustada moolide arvuga. Mida rohkem on moole ja mida väiksem on piiratud ruumala, seda tihedamini koos peavad molekulid paiknema. Molekuli suurusest me ettekujutuse juba saime – et selle diameeter on vaid mõni Å (10^{-10} m). Näiteks üks mool vee molekule H_2O täidab vedelas olekus ruumala 18 cm^3 = 18 · 10^{-6} m^3. Jagades selle ruumala Avogadro arvuga, saame vee molekuli ruumalaks 2,99 · 10^{-29} m^3. Nii suured astendajad ähmastavad reaalsustaju, aga tuletagem parem meelde, et gaasilises olekus auruna täidaks seesama mool vett 22,4 liitrit ehk 0,0224 m^3 normaaltingimustel (0 °C, 101 300 Pa). Iga molekuli kohta jääks aurus ruumi 0,0224 / 6,02 · 10^{23} = 3,72 · 10^{-26} m^3, mis on 1240 korda rohkem kui täidab üks molekul ise. Niisiis, kui hakkaksime normaaltingimusel olevat gaasi kokku suruma, siis õnnestuks ruumala vähendada kuni 1240 korda, alles siis oleksime molekulid omavahel küljetsi kokku surunud. Gaasi olekuvõrrand (4.3) ütleb, et kui seda teha ilma temperatuuri muutuda laskmata, siis tõuseks rõhk ühelt atmosfäärilt 1240ni. Kui nüüd küsida, kui palju on siis gaasis keskmine molekulidevaheline kaugus molekuli mõõdust suurem, siis enamik vastab valesti. Teame, kui palju ruumala on suurem, aga küsime, kui palju joonmõõt (kaugus) on suurem? Õige vastus oleks $\sqrt[3]{1240}$ = 10,76. Gaasis on molekulidevaheline kaugus umbes 10 korda suurem molekuli läbimõõdust – gaasi saaks kümnekordselt kokku suruda igas mõõtmes, ehk 10 · 10 · 10 kordselt!

Kirjutasin alguses mitte „kümnekordselt“ vaid lihtsalt „kümme korda“, ja meenus juhtum ühel eksamil. Küsimus oli, et kui alguses lamp ripub laua kohal 1 m kõrgusel ja see tõsta nüüd 2 m kõrgusele, siis mitu korda muutub valgustuse tugevus? Ootasin vastust „väheneb neli korda“ – arvestades tsentraalsümmeetrilise valgusvälja jõujoonte tiheduse vähenemist pöördvõrdeliselt kauguse

ruuduga – aga sain vastuse „üks kord“. Keeleliselt oli vastus õige, sest lampi kergitati ju üksainus kord. Rõhutame siis, et käsitleme ikka muutuste suurust kordades esialgse mõõdu suhtes. Isegi juriidilistes tekstides tulevat ikka silmas pidada, mida seaduseandja oma teksti kirjutades „tegelikult mõtles“.

Gaaside molekulaarkineetiline teooria põhineb ettekujutusel gaasist kui omavahel põrkuvate kerakeste hulgast. Gaasi rõhk nõu seintele tuleneb molekulide põrkumistest – iga molekul annab põrkudes väikese löögi seinale, kõik need kokku aga tunduvad ühtlaselt mõjuva jõuna. Rõhk suureneb, kui põrkuvaid molekule on rohkem (gaas on tihedam) või kui iga molekul liigub kiiremini (temperatuur on kõrgem). Seejuures on tähtis, et põrkumised oleksid täiesti elastsed, see tähendab, et täpselt kehtiks Newtoni kolmas seadus – nii palju, kui ühe molekuli liikumine kiireneb, täpselt niisama palju teise liikumine aeglustub. See võimaldab idealiseeritult ette kujutada, et individuaalne molekul nagu liiguks teistega põrkumata, sest kiirused ju vahetuvad ja molekulil muid eriomadusi ei ole. Mitte mingeid „kleepivaid“ ehk kokku tõmbavaid jõudusid molekulide vahel olla ei tohi. Rõhk seinale väheneb ainult koos liikumise aeglustumisega – kui temperatuur langeb.

Lisame ülalkirjeldatud mudelile nüüd veidi matemaatikat ja rakendame seda gaaside rõhu arvutamiseks. Gaasi rõhk nõu seinale tekib sellest, et põrkudes avaldavad molekulid seinale jõudu. Jõud mõjub tegelikult ainult iga üksikpõrke



Joonis 4.4. gaasi rõhu valemi tuletuse juurde. Kuubis küljega Δl on n molekuli, mille liikumise x-, y- ja z-telje sihilisi komponente analüüsitakse.

ajal, aga suure hulga molekulide puhul hetkelised jõud keskmistuvad. Olgu meil n molekuli kuubis küljega Δl (joonis 4.4).

Kuigi nad liiguvad igasugustes suundades, vaatleme x-, y- ja z-telje sihilisi liikumise komponente eraldi. Iga molekuli tagasipõrkumisel risti seinaga (molekul ei põrku risti seinaga, küll aga teeb seda seinaga ristisuunaline liikumise komponent) molekuli liikumise hulk (impulss) muutub suuruselt mv vastassuunda suurusele $-mv$, seega $2mv$ võrra. Nii et põrkel impulsi muutus

$$\Delta(mv) = 2mv. \tag{4.6}$$

Ühe ja sellesama molekuli kahe järjestikuse põrke vahelise aja leiame kui aja, mille jooksul molekul liikus vastasseinani ja sealt uuesti tagasi:

$$\Delta t = \frac{2\Delta l}{v}. \tag{4.7}$$

Liikudes molekul tegelikult põrkub paljude teistega, aga impulsi jäävuse seaduse järgi (Newtoni kolmas seadus) võib ette kujutada, et liikumise x, y ja z-telje

sihilised komponendid kanduvad ühelt molekulilt teisele üle (molekulid vahetavad oma kiirused) ja kuigi lõpuks ei saabu seina juurde tagasi enam seesama molekul, saabub sinna siiski tema liikumise hulk mv – seesama, mis oleks olnud ühe molekuli liikumisel ilma põrgeteta. Nüüd teeme tähtsa füüsikalise eelduse: teame küll, et molekuli põrge seinaga toimub momentselt, meie aga *kujutleme, et põrkeprotsess keskmistus üle kahe põrke vahelise aja*. Rakendame selle aja kohta eespool tuletatud seost impulsi muutuse ja jõu mõjumise aja vahel (Newtoni teine seadus):

$$f\Delta t = \Delta mv \tag{4.8}$$

ehk asendades siia Δt valemist 4.7 ja Δmv valemist 4.6 saame

$$f\frac{2\Delta l}{v} = 2mv,$$

kust

$$f = \frac{mv^2}{\Delta l}. \tag{4.9}$$

Kuna me keskmistasime põrkeprotsessi üle kahe põrke vaheaja, siis niisugune oleks keskmistatud jõud üle kahe põrke vaheaja – seega pidevalt mõjuv jõud, mis muudaks molekuli liikumise vastassuunaliseks. Newtoni kolmanda seaduse kohaselt mõjub sama suur pidev jõud ka seinale. Meie kuubis küljega Δl oli n molekuli. Kuigi nad liiguvad kõikides suundades ja ainult liikumise komponendid on kuubi seintega risti, võib siiski kujutleda, et tulemus oleks seesama, kui molekulidest üks kolmandik, $n/3$ liiguks iga seina suunas risti. Seega oleks kõigi molekulide poolt kuubi küljele avaldatav *jõud*

$$f = \frac{nmv^2}{3\Delta l}. \tag{4.10}$$

Rõhu arvutamiseks tuleb jõud jagada külje pindalaga Δl^2:

$$p = \frac{nmv^2}{3\Delta l^3}. \tag{4.11}$$

Paneme tähele, et $n / \Delta l^3 = n_0$, mis on molekulide arv ruumalaühikus. Seega

$$p = \frac{1}{3}n_0mv^2 = \frac{2}{3}n_0\frac{mv^2}{2}. \tag{4.12}$$

Viimane valem eeldab, et kõik molekulid liiguvad ühesuguse kiirusega v. Kui üksikute molekulide kiirused on erinevad, tuleb arvutada kiiruste ruutude keskväärtus

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 \ldots v_n^2}{n}.$$

ja asendades saame

$$p = \frac{2}{3}n_0\frac{\overline{mv^2}}{2}. \tag{4.13}$$

Gaasi rõhk on võrdeline molekulide arvuga ruumalaühikus ja ühe molekuli keskmise kineetilise energiaga. Kontrollime, et võrrandi poolte dimensioonid klapivad, et tuletuskäiku ei pugenud viga:

$$\frac{\mathrm{kg}\cdot m}{s^2\cdot m^2} = \frac{1}{m^3}\cdot\frac{\mathrm{kg}\cdot m^2}{s^2}.$$

Selles loogikas oli kesksel kohal molekuli liikumise juhusliku suuna jagamine x-,

y- ja *z*-telje sihilisteks komponentideks. Seejuures eeldati, et on samaväärne, kas vaadelda igal molekulil tema liikumise komponente või eeldada, et kolmandik molekule liiguvad täpselt *x*-, *y*- või *z*-telje sihis. Niisugune eeldus on võimalik sellepärast, et tuletuskäigus osaleb kiiruse ruut v^2, mitte kiirus. Pythagorase teoreemist on ju teada, et täisnurkses kolmnurgas hüpotenuusi ruut võrdub kaatetite ruutude summaga ja see kehtib ka kolmemõõtmelisel juhul: $v^2 = v_x^{\,2} + v_y^{\,2} + v_z^{\,2}$. See tähendab, et ükskõik missuguses suunas liikuva molekuli kogu kineetiline energia on tema telgedesihiliste komponentliikumiste kineetiliste energiate summa. Selsamal põhjusel on lubatud keskmistada ka erinevate molekulide kiiruste ruudud, mis annab tulemuseks molekulide keskmise kineetilise energia (valem 4.13).

4.5. Temperatuuri seos molekulide kineetilise energiaga

Olles sidunud rõhu molekulide kineetilise energiaga (valem 4.13), kasutame nüüd gaaside olekuvõrrandit, mis seob rõhu temperatuuriga. Nii saamegi temperatuuri siduda molekulide kineetilise energiaga. Kuna

$$n_0 = \frac{n}{\Delta l^3}\,, \tag{4.14}$$

siis seda arvestades saame võrrandi 4.13 viia järgmisele kujule, korrutades mõlemad pooled Δl^3-ga:

$$p\Delta l^3 = \frac{2}{3}\, n\, \frac{\overline{mv^2}}{2}. \tag{4.15}$$

Siin Δl^3 on nõu ruumala ja n on selles nõus olevate molekulide arv. Kui võtame molekulide arvuks ühe mooli ehk $n = N_a$, siis on nõu ruumala $\Delta l^3 = V$ võrdne ühe mooli ruumalaga. Sel juhul rõhk on seotud temperatuuriga gaasi olekuvõrrandi kaudu:

$$pV = \frac{2}{3}\, N_a\, \frac{\overline{mv^2}}{2} = RT. \tag{4.16}$$

Valemi 4.16 keskmises liikmes on ühe mooli gaasi kõigi molekulide kineetiliste energiate summa, E_k:

$$E_k = N_a\, \frac{\overline{mv^2}}{2}\,. \tag{4.17}$$

Seega võib ühe mooli kohta kirjutada

$$pV = \frac{2}{3}\, E_k \text{ ehk } E_k = \frac{3}{2}\, RT. \tag{4.18}$$

Oleme leidnud väga tähtsa suuruse, ühe mooli gaasi molekulide keskmise kineetilise energia sõltuvalt temperatuurist: *igas teljesihilises liikumise komponendis on energiat RT* / 2. Selles valemis R tähistab ühe mooli molekulide kineetilist energiat, mis vastab ühele Kelvini kraadile. Valemit tuletades pidas austerlane Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906) silmas küll ühe molekuli energiat, tähistades seda tähega *k*. 2019. aastal seoti Boltzmanni konstant teiste looduse põhikonstantidega, leides talle väärtuse $k_B = 1{,}380649 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}. Meil on siiski mugavam tegutseda moolidega,

seega peame meeles suuruse *RT* väärtuse toatemperatuuril:

$RT = 8{,}315 \cdot 293 = 2436$ J mol^{-1} = 2,436 kJ mol^{-1},

kus $R = 8{,}315$ J mol^{-1}. Sellega tuleb võrrelda keemilistes reaktsioonides reageeriva aine mooli kohta vähenevat või suurenevat molekulide elektronkatte energiat, et mõista nende reaktsioonide kulgemise võimalikkust. Kui reaktsiooniks nõutav elektronkatte energia tõus on võrreldav *RT*-ga, siis saab selle küllalt suure tõenäosusega molekulide soojusliikumise energiast keemiliseks energiaks muundada.

Aatomite elektronkatte energiataset mõõdetakse elektronvoltides, seetõttu võrdleme seda suurust molekulide orbitaalide potentsiaaliga voltides. *Elektronvolt on töö, mida tuleb teha, et elektron viia ühe voldi võrra negatiivsemale potentsiaalile*: 1 eV = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J. Kui viime terve mooli elektrone 1 V võrra kõrgemale energiale, siis teeme tööd $1{,}602 \cdot 10^{-19} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} = 96\,480$ J mol^{-1} V^{-1}. See on *Faraday arv*, tähistamaks tööd, mida tuleb teha, et üks mool elektrone viia läbi potentsiaalide vahe 1 *V*. Võrreldes sellega on *RT* väike suurus, $RT = 2436 / 96\,480 = 0{,}0253$ V = 25,3 mV. Bioloogiliselt tähtsad potentsiaalide vahed raku- ja mitokondrite membraanidel on 50–150 mV, seega 2–6 *RT*.

Võrdleme *RT* veel valguse kvandi energiaga. Punase kvandi energia oli 1,8 eV, seega kukkus elektron punast kvanti kiirates 1,8 V võrra või tõusis kvanti neelates samavõrra kõrgemale orbitaalile. Punase valguse lainepikkus on 680 nm. *RT* (= 25,3 mV) moodustab ainult 1,4% punase kvandi energiast. *RT võrra erinev energia väljenduks lainepikkuse muutusena 1,4% võrra ehk 9,6 nm* võrra. Kuna keskmiselt nii suur energia on toatemperatuuril pidevalt olemas ja kandub orbitaalidele üle molekulide põrgetes, siis ei saagi aatomid (molekulid) kiirata enam kindlat lainepikkust, vaid ribade laiuseks kujuneb keskmiselt umbes 10 nm. Selsamal põhjusel peavad füüsikud molekulide spektreid uurima vedela heeliumi temperatuuril 4 K, et vältida temperatuurist põhjustatud spektrijoonte laienemist.

Energiale 2436 J mol^{-1} vastaks õhus molekulide ruutkeskmine kiirus $Mv^2 / 2 = 2436$, kust $v = 410$ m s^{-1} (siin *M* on mooli mass, õhu puhul 0,029 kg mol^{-1}). Molekulid liiguvad tõepoolest väga kiiresti. Arvestades keskmiseks põrgetevahelise vaba tee pikkuseks õhus normaalrõhul 10^{-7} m, saame põrgete sageduseks $410 / 10^{-7} = 4{,}1 \cdot 10^9$ ehk umbes neli miljardit põrget sekundis. Muide, ka heli levimise kiirus gaasis (õhus 310 m s^{-1}) on lähedane molekulide liikumise kiirusele, aga sellest veidi aeglasem sellepärast, et molekulid liiguvad hajusas suunas, heli levimine on selle siksakilise liikumise ühesuunaline komponent. Ei ole ju heli midagi muud kui seda tekitava pinna (häälepaelad, kõlari difuusor) poolt molekulidele lisatud võnkuva energia (kiiruse) ülekanne molekulidevaheliste põrgete kaudu vastuvõtjasse (kuulmekile, mikrofoni membraan).

Kuigi me tuletasime temperatuuri ja molekulide liikumise kineetilise energia seose gaaside jaoks, on temperatuuride tasakaalu korral *energia vabadusastme kohta seesama ka vedelikes ja tahketes kehades (tahkistes).* Molekulide vabadusastmete arv gaasides, vedelikes ja tahkistes on aga erinev. Nii et küsimusele, kui kiiresti liiguvad molekulid teie kirjutuslauas, tuleks vastata, et niisama kiiresti kui õhuski. Ainult et nad võnguvad peaaegu kohapeal, edasipääsuruumi neil ei ole.

4.6. Molekuli liikumise vabadusastmed, erisoojusmahtuvus

Valem 4.18 sätestab ühtlasi, et ühe mooli gaasi temperatuuri tõstmiseks ühe kraadi võrra tuleb kulutada energiat 3*R* / 2 džauli. See arv iseloomustab aine *erisoojusmahtuvust* mooli kohta ehk *molaarset soojusmahtuvust* – energia hulka, mille lisamisel temperatuur tõuseb ühe kraadi võrra. Suurus 3*R* / 2 tulenes lihtsaimast mudelist, kus kogu lisatud energia salvestus kolmes translatoorse liikumise *vabadusastmes* – koordinaattelgede-sihilistes liikumise komponentides – millest igaüks kajastus ka gaasi rõhus. Selleks pidid liikuvad molekulid olema lihtsaima struktuuriga, koosnedes vaid ühest aatomist. Niisugusele ideaalse gaasi mudelile lähimad on inertgaasid nagu He, Ne, Ar, mille erisoojusmahtuvus on tõesti väga lähedane väärtusele 3*R* / 2 mooli kohta. Keerulisemates molekulides on aga sisemisi, varjatud vabadusastmeid, mis küll salvestavad energiat, kuid translatoorses liikumises ei osale ning seega rõhus ja temperatuuris ei kajastu. Näiteks kaheaatomiline N_2 molekul võib peale ruumilise (translatoorse) liikumise pöörelda kolme telje ümber ja lisaks veel võnkuda piki kahte aatomit ühendavat telge.

Võnkumise vabadusastmed on erilised veel selle poolest, et nendes kineetiline ja potentsiaalne energia pidevalt vahetavad väärtusi – seega keskmine kineetiline ja keskmine potentsiaalne energia on võrdsed, kumbki *R* / 2. Kui nüüd oletada, et soojusenergia jaguneb võrdselt kõigi nende võimaluste – vabadusastmete – vahel, siis peaks kaheaatomilise gaasi mooli soojusmahtuvus olema 3*R* / 2 (translatoorsed) + 3*R* / 2 (rotatoorsed) + 2*R* / 2 (ostsillatoorsed) = 8*R* / 2, aga tegelikult on lämmastiku soojusmahtuvus lähedal väärtusele 5*R* / 2. Järelikult on kolmest pöörlemisteljest mõjusad vaid kaks – need, mis on kahes suunas risti aatomeid ühendava teljega. Ümber aatomeid ühendava pikitelje pöörlemine energias ei kajastu, sest aatomite massid kontsentreeruvad tuumadesse, mis mõlemad asuvad täpselt teljel.

Võnkumiste energiaga on aga ka molekulis niisama nagu elektroni energiaga oli aatomis – on olemas mingisugune kvantmehaaniliselt määratud energia minimaalväärtus – esimene ergastatud nivoo –, alla mille võnkumised ei ergastu. Nii tugeva aatomitevahelise sideme korral, nagu seda on

kolmekordne valentsside N_2-s, võnkumised toatemperatuuril ei ergastu, küll aga võivad ergastuda nõrgema sideme puhul, nagu seda on kristalliline side raskemate aatomite vahel ja vesinikside vee molekulide vahel. Kolme- ja enamaaatomilistes molekulides saab lisanduda veelgi pöörlemise ja võnkumise vabadusastmeid, millest jällegi kõik ei ergastu, mistõttu soojusmahtuvuse täpne ennustamine neis ei õnnestu. Pigem kasutatakse mõõdetud soojusmahtuvusi molekulides lubatud ja kvantmehaaniliselt keelatud liikumiste hindamiseks.

Väga suurte molekulide korral ekstrapoleeruvad need varjatud vabadusastmete probleemid äärmuseni. Ei ole ju reaalne, et näiteks meetripikkust DNA molekuli võiks vaadelda jäigana, nii et ainult terviku molekuli translatoorset liikumist saaks temperatuurina käsitada. Väga suurtes süsteemides nagu kristallid või DNA on otstarbekohane soojusmahtuvust arvestada mitte suure molekuli, vaid temas osalevate aatomite kohta individuaalselt. Süsteemi suurenedes tahke kristallini olukord lihtsustub jällegi, sest kristallis puuduvad aatomitel translatoorse ja pöörleva liikumise vabadusastmed üldse. Tahkes kristallis on aatomitel võimalik vaid võnkuda kolmes teljes, igaühes potentsiaalse ja kineetilise energia summa R. Seetõttu on kristalliliste ainete tegelik erisoojusmahtuvus $3R = 3 \cdot 8{,}315 = 24{,}94$ J K^{-1} mooli aatomite kohta ehk poole suurem kui see oleks vabalt liikuvate aatomitega gaasilises keskkonnas. See reegel kehtib üsna täpselt raskemate aatomite kohta, mis moodustavad kergelt võnkuvaid nõrgemaid kristalle, kuid tugevamate sidemete puhul võnked jällegi ei pruugi ergastuda. Teemandis näiteks on soojusmahtuvus vaid veerand ennustatavast väärtusest $3R$ mooli aatomite kohta.

Vedelikud on soojusmahtuvuse mõttes kõige keerukamad, sest neis on ka translatoorsed vabadusastmed mõnevõrra aktiivsed, samal ajal aga vesiniksidemed moodustavad ajutisi võnkuvaid kristallilisi struktuure. Fakt, et vee soojusmahtuvus on lähedane kristallide teoreetilisele väärtusele $3R$ mooli aatomi kohta, ehk $3 \cdot 3 \cdot 8{,}315 / 18 = 4{,}16$ J K^{-1} grammi vee kohta ongi aluseks ettekujutusele, et vee struktuuris moodustavad tähtsa osa vesiniksidemete baasil tekkivad ajutised kristallilised moodustised. Vee tegelik soojusmahtuvus 4,18 J K^{-1}g^{-1} on teeninud kauaaegse soojushulga ühikuna – *üks kalor on soojushulk, mis tõstab* 1 *g vee temperatuuri 1 kraadi võrra 15* °C juures.

Tulles veel tagasi gaaside juurde, rõhutame, et ülal arvutatud soojusmahtuvus C_v on õige olukorras, kus ruumala hoitakse konstantne, see tähendab, soojeneval gaasil ei lubata paisuda. Kui aga lubada soojeneval gaasil paisuda nii palju, et rõhk püsiks konstantne, siis kulub energiat lisaks soojenemisele veel paisumisel tehtavaks tööks – gaas ju tõukab seinu eemale rõhuga p. Gaasi paisumisel tehtud töö on rõhu ja ruumala muutuse korrutis $p\Delta V$ (alajaotus 4.10). Teame aga, et ühe mooli gaasi puhul

$$p\Delta V = R\Delta T.$$

Arvestades ka gaasi paisumisel tehtavat tööd, tuleb konstantsel rõhul (suureneval ruumalal) gaasi soojendamisel teha rohkem tööd: üheaatomilise gaasi korral

$$C_p = \left(\frac{3}{2}\right)R\Delta T + R\Delta T = \left(\frac{5}{2}\right)R\Delta T \tag{4.19}$$

ja kaheaatomilise gaasi puhul

$$C_p = \left(\frac{5}{2}\right)R\Delta T + R\Delta T = \left(\frac{7}{2}\right)R\Delta T. \tag{4.20}$$

Seega on gaasi molaarne soojusmahtuvus konstantsel rõhul (C_p) suurem kui konstantsel ruumalal (C_v). Kasutatud soojusenergiast suurem osa (üheaatomiliste gaaside puhul 60%) jääb gaasi siseenergiaks (molekulide kineetiliseks energiaks) ja väiksem osa (40%) teeb paisumisel kasulikku mehaanilist tööd. Soojusmasinates, näiteks automootorites, toimubki tsükli teatud etapis gaasi soojenemine, aga protsess on seejuures väga kompleksne. Bensiin alustab põlemist kolvi ülemises seisus. Seejuures temperatuur tõuseb konstantsel ruumalal ja mehaanilist tööd veel ei toimu; põlemisel toimuva keemilise reaktsiooni tõttu samal ajal tõuseb ka gaasimolekulide arv – bensiini puhul suureneb see 27-lt gaasimoolilt enne põlemist 34-le moolile pärast põlemist. Põlemine jätkub kolvi alla liikudes, kus ruumala juba suureneb, kuid temperatuur veel tõuseb. Tsükli lõpus on bensiin põlenud, kolb aga liigub edasi ja gaas paisub adiabaatselt – seejuures jahtudes ja muutes kasulikuks tööks maksimaalse osa molekulide soojusenergiast. Soojuskaod aga vähendavad mootori kasutegurit – osa soojust lahkub väljalaskegaasiga ja tsükli kõigis faasides toimub ülekanne jahutussüsteemi.

4.7. Adiabaatne protsess

Vaadeldud *isotermiline*, *isokooriline* ja *isobaariline* protsess nõuavad pidevat gaasi temperatuuri või rõhu jälgimist ja välise soojusallika või jahutaja abil temperatuuri ja ruumala muutmise abil rõhu konstantseks reguleerimist. Jalgratta- või autokummi pumbates oleme täheldanud, et pump kuumeneb, kuigi me seda otse ei soojenda, vaid ainult surume gaasi kokku. Me lihtsalt ei jahutanud pumpa küllalt kiiresti, et hoida temperatuuri konstantsena. Niisuguseid protsesse gaasidega, kus väline massi- ja soojusvahetus on täielikult välditud, nimetatakse *adiabaatseteks*.

Adiabaatses protsessis toimub mehaanilise ja soojusenergia täielik vastastikune muundumine. Gaasi adiabaatsel kokkusurumisel gaasi temperatuur tõuseb. See tuleb sellest, et kokkusurumisel nõu seinad liiguvad sissepoole ja seintelt tagasi põrkuvad molekulid suurema kiirusega kui nad seintele lähenesid, seina liikumise kiirus liitub molekuli liikumise kiirusele. Kokkuvõttes gaasi molekulide kineetiline energia suureneb. Gaasi ruumala suurenemisel seinad eemalduvad ja efekt on vastupidine: seinalt tagasi põrkudes molekulid aeglustuvad. Selle tulemusena on adiabaatne protsess

üsna keerukas: gaasi kokku surudes rõhk tõuseb kõigepealt ruumala vähenemise tõttu, aga lisaks veel temperatuuri tõusu tõttu. Adiabaatses protsessis gaasi kokku surudes rõhk tõuseb rohkem kui isotermilise protsessi korral, sest ruumala ja rõhk on seotud keerukama astmefunktsiooni kaudu:

$$pV^{\frac{C_p}{C_v}} = konstant, \qquad (4.21)$$

kus C_p ja C_v on vastavalt erisoojusmahtuvus konstantsel rõhul ja konstantsel ruumalal.

Lahustes toimuvad protsessid, mis on bioloogias peamised, on adiabaatsest väga kaugel. Biomolekule ümbritsev suur vee molekulide hulk hoiab temperatuuri enam-vähem konstantsena, nii et adiabaatseid nähtusi praktiliselt ei esine. Seetõttu me siin adiabaatse protsessi detailidesse ei süvene.

4.8. Entroopia, vabadusastmete arv

Energia kasutamine „kasulikuks tööks" tähendab selle muundumist, mille käigus suurem või väiksem osa sellest lõpuks ikkagi hajub, dissipeerub soojusenergiaks. Aurumasinate ajastul loodud termodünaamikateaduses õpiti molekulide vahel jagunenud soojusenergiast ühesuunalist kasulikku tööd tagasi saama, mida saab teha gaaside soojuspaisumist kasutades. Et gaaside soojuspaisumine toimub seinale (kolvile) avalduva rõhu mõjul, rõhk on aga molekuli translatoorse, põrget tekitava liikumise tulemus ja sedasama on ka temperatuur, siis võib öelda, et kasulikuks tööks saab muuta temperatuuris väljenduvat soojust. Gaasile antakse üle mingi soojushulk (näiteks selles põletatakse bensiini). Gaas kuumeneb kõrge temperatuurini T_1 ja paisub, pressides kolbi eemale. Ruumala suurenedes ta aga ühtlasi adiabaatselt jahtub temperatuurini T_2, millise protsessi käigus osa soojusenergiat muundub suunatud liikumise kasulikuks tööks.

Prantsuse füüsik Sadi Carnot (1796–1832) leidis, et niisuguste soojusmasinate kasutegur on piiratud väärtusele

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \qquad (4.22)$$

see tähendab, on seda kõrgem, mida kõrgem on gaasi temperatuur paisumise algfaasis T_1 ja mida madalama temperatuurini T_2 gaas adiabaatselt jahtub paisumise lõpus. Näiteks kui automootoris on plahvatuse hetkel temperatuur 1300 K, paisumise lõppedes aga 600 K, on mehaaniline kasutegur maksimaalselt 54%. Valemist 4.22 järeldub, et kasutegur suureneb, kui üks ja seesama hulk kütust põletada niimoodi, et silindris tekiks alguses kõrgem temperatuur – just nii, nagu see toimub diiselmootorites bensiinimootoritega võrreldes.

See fakt, et kasuliku töö kättesaamise tegur on seda suurem, mida kõrgemal temperatuuril sisestada mootorisse soojusenergia, tekitas arusaamise *soojusenergia kvaliteedist*: gaasis peituva energiahulga ja temperatuuri suhet hakati käsitama energia kvaliteedina – küll

selle pööratud tähenduses – ja nimetati *entroopiaks*, *S*. Entroopia iseloomustab gaasi – või termodünaamika terminites *süsteemi* – soojusliikumisest tingitud korratust. Lisades süsteemile või sellelt eemaldades üliväikese soojushulga *dH*, süsteemi entroopia veidi muutub:

$$dS = \frac{dH}{T}. \qquad (4.23)$$

Temperatuuriga *T* jagades muudame korratuse mõiste suhteliseks, sest üks ja seesama soojushulk põhjustab madalama temperatuuri juures suurema, kõrgema temperatuuri juures aga korratuse väiksema suhtelise kasvu. Nüüd aga võtame arvesse, et soojuse lisamine tõstab samal ajal süsteemi temperatuuri $dH = CdT$ võrra, nii nagu seda määrab süsteemi soojusmahtuvus *C*. See seob entroopia muutuse temperatuuri muutusega:

$$dS = C\,\frac{dT}{T}.$$

Suuremates temperatuurivahemikes toimuva entroopia muutuse määrab integraal

$$\Delta S = C\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = C\ln\frac{T_2}{T_1}, \qquad (4.24)$$

kus on eeldatud, et soojusmahtuvuse *C* võib selles temperatuurivahemikus konstantseks lugeda. Valem 4.24 normeerib temperatuuriga logaritmiliselt kasvava entroopia soojusmahtuvuse ühikutesse. Süsteemi entroopia on seda suurem, mida rohkem on selle molekulidel temperatuuris mitteväljenduvaid vabadusastmeid. Sellega kirjeldab entroopia kasulikuks tööks mittemuundatava soojuse hulka.

Tähtis on, et entroopia muutub süsteemile energiat lisades igal juhul, mitte ainult siis, kui see väljendub temperatuuri muutumises. Näiteks toimub see konstantsel temperatuuril, kui gaas paisub isotermiliselt. Sel juhul valemis 4.23 lisatav soojus *dH* ei tõsta temperatuuri, vaid muundub gaasi paisumistööks (valem 4.29):

$$H = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Asendades selle (integreerituna) valemisse 4.23 saame

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \quad \text{ehk} \quad \Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} \qquad (4.25)$$

Siit näeme, et gaasi rõhu toimel tehtavat paisumistööd võib väljendada ka entroopia muutusena $T\Delta S$. Selles raamatus me kujutleme lahuseid gaasidena (lõik 4.9), arvutades keemiliste reaktantide paisumistöö entroopia mõistet sisse toomata (lõik 4.10).



Kasulikum töö.

Entroopia seose süsteemi molekulaarsete vabadusastmete arvuga tuletas Austria füüsik Ludwig Boltzmann (1844–1906):

$$S = R \ln W, \qquad (4.26)$$

kus S on antud juhul ühe mooli entroopia ja W tähistab energia jagunemise kõikide võimaluste koguarvu – vabadusastmete arvu. Vabadus entroopilises mõistes tähendab mingi juhusliku liikumise võimalust. Kui näiteks üheaatomilisel gaasil on molekuli liikumine võimalik kolme koordinaadi sihis, siis kindlas suunas paiskuval molekulide joal – samuti nagu paralleelsel footonite kimbul ja elektronide voolamisel juhtmes – on üksainus vabadusaste. Keerukamas molekulis liikumise vabadusastmete arvu teoreetiline avaldis on $n_{vab} = n^2_{aatom} - 1$, kus n_{aatom} on aatomite arv molekulis. Näiteks vee kui kolmeaatomilise molekuli vabadusastmete arv oleks $3 \cdot 3 - 1 = 8$. Võrdleme seda vee soojusmahtuvusega, mis on 1 cal $g^{-1}K^{-1}$, mis on 4,18 J $g^{-1}K^{-1}$ ehk $18 \cdot 4{,}18 = 75{,}24$ J $mol^{-1}K^{-1}$. Teades, et ühe võnkuva vabadusastme kohta tuleb soojusmahtuvus $2R / 2 = 8{,}315$ J $mol^{-1}K^{-1}$, saame vabadusastmete arvuks 9.

Üks termodünaamika tähtsamaid valemeid on

$$G = H - TS, \qquad (4.27)$$

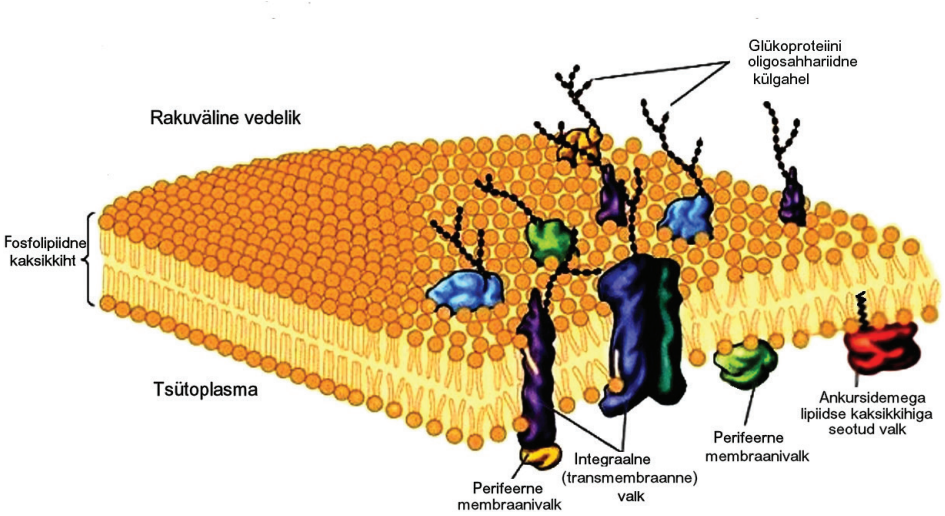
mis väidab, et kui süsteemi sees peituvat koguenergiat H (nimetatakse ka *entalpia*) vähendatakse eesmärgiga saada sellest kätte ühesuunaline kasulik komponent G, siis paratamatult jääb kätte saamata osa TS, mis jääb peitu temperatuuri mitte tõstvates vabadusastmetes. Või teistmoodi tõlgendades: isegi kui süsteem ei pea üldse tööd tegema ($G = 0$), siis *temperatuur langeb, kui entroopia (soojusmahtuvus) suureneb molekulaarsete ümberkorralduste tõttu*. Selle võttega püstitatakse rekordeid absoluutsele nulltemperatuurile lähenedes – sest midagi külmemat, millega objekti jahutada saaks, enam ei ole. Entroopiaga seotud nähtustes mängib alati rolli see, et molekulide sisemiste liikumiste energia ei ole tunnetatav temperatuurina, seda on vaid kulgeva (välise, kolmes suunas toimuva) liikumise energia. Valemi 4.27 tähendust seoses keemilise reaktsiooni energeetilise efektiga selgitame alajaotuses 4.18.

4.9. Vedeliku olemus ja osmootne rõhk

Kui elus rakk, näiteks erütrotsüüt, panna puhtasse vette, siis hakkab vesi rakku sisse tungima, paisutades selle lõhkemiseni. Pannes raku aga 0,9% keedusoola (NaCl) lahusesse – seda nimetatakse *füsioloogiliseks lahuseks* – erütrotsüüt ei paisu. Ent kui tõsta keedusoola kontsentratsiooni, juhtub vastupidine: raku pind kortsub, vesi voolab temast välja ja rakk „kuivab kokku". Vastupidiselt loomarakkudele, taimerakke ümbritsebki üsna puhas vesi. Taimeraku sees on metaboliitide üldine kontsentratsioon umbes 0,3 M, kuid väljastpoolt ümbritseb rakku väga madala toiteainete kontsentratsiooniga lahus. Ka need rakud punduvad,

imedes osmoosi toimel vett, kuid erinevalt loomarakkudest ümbritseb taimedel rakumembraani õhukese paberkoti sarnane tselluloosist ja pektiinist *rakukest* ehk *rakusein*. See on piisavalt tugev, takistamaks punduvat rakku suurenemast, kuid satub seejuures ise pinge alla nagu täispuhutud paberkott: selle oleku kohta öeldakse, et taim on „heas turgoris“. Rakuseinte avaldatav *turgor-rõhk* surub rakust vett välja, tasakaalustades vee sissetungimise *osmootse rõhu*. See annabki taimelehtedele nende õige kuju – ilma turgorita lehed närtsivad. Loomarakkudel rakukesta ei ole. Neid kaitseb lõhkemise eest see, et rakkudevahelises ruumis ei ole puhas vesi, vaid ka seal on lahus, milles rakumembraani mitteläbivate ainete kontsentratsioon on summaarselt peaaegu seesama mis rakkude sees. Sel juhul on osmootne rõhk raku membraanile seest ja väljast võrdne. Niisugune rakkude vahele sobiv lahus ongi füsioloogiline lahus.

Osmoos on suhteliselt keerulise mehhanismiga protsess, mis toimub lahuses, kui selle ruumiosad on eraldatud *poolläbilaskva membraaniga* – elusates organismides on lahuseks muidugi vesi ja eraldatud ruumiosadeks on rakud või rakkude sees olevad *organellid*, nagu seda on mitokondrid ja kloroplastid. Poolläbilaskev on niisugune membraan, mis vedeliku ehk lahusti molekule laseb läbi, lahustunud aine – ehk, nagu me siin ütleme, *osmootikumi* – molekule aga ei



Joonis 4.5. Bioloogilise membraani põhiosa koosneb kahest lipiidkihist, mille hüdrofiilsed „pead“ on tõmbunud vee poole nii tsütoplasma kui ka rakuvälise vedeliku poolel. Hüdrofoobsed sabakesed aga jäävad kaksikkihina üksteise vastu, muutes membraani veele ja metaboliitidele läbimatuks. Membraanis asetsevad mitmesugused hügroskoopsed, vett imavad valgud, mis moodustavad vee jaoks membraani läbivaid kanaleid.

lase. Lipiidalusel ehitatud bioloogilised membraanid veele läbitavad ei ole, kuid membraanist läbi ulatuvad valgud võimaldavad veel siiski läbi *imbuda*, mõned valgud aga moodustavad spetsiaalseid vett läbi laskvaid kanaleid (joonis 4.5).

Vedelik on aine keeruline olekufaas, sest sellel on nii gaasi kui ka tahkise omadusi: molekulide asend on omavahel fikseerimata, vedelik võtab küll anuma kuju nagu gaas, kuid molekulid hoiduvad siiski kokku. Vedeliku ruumala püsib konstantne, vähenedes vaid väga suure välise rõhu toimel. Vedeliku moodustumist gaasi kokku surudes võiksime ehk piltlikult kujutleda järgmiselt. Kõigepealt olgu meil ideaalne gaas. Selle molekulid liiguvad temparatuurile vastava kiiruse ja energiaga, põrgeldes omavahel elastselt tänu elektronkatete elektrostaatilisele tõukumisele. Mida rohkem me mahuti ruumala vähendades gaasi kokku surume – või samuti, mida rohkem me konstantsesse ruumalasse molekule juurde lisame – seda sagedamini molekulid põrkuvad nii omavahel kui ka seintega, põhjustades seintele avalduva rõhu kasvu. Ideaalses gaasis on see nii sellepärast, et seal teisi jõudusid peale *elastse tagasipõrkumise tõukejõu* molekulidele ei mõju.

Reaalsed molekulid aga tõmbuvad omavahel hollandi füüsiku Johannes Diderik van der Waalsi (1837–1923) uuritud jõududega, mis põhinevad peamiselt molekuli positiivse ja negatiivse laengu keskmete omavahelisel nihkel: näiteks vee molekulis on negatiivne laeng kontsentreerunud rohkem hapnikule, samal ajal jäävad vesinikud keskmisest positiivsemaks. Ühe molekuli hapnik tõmbub siis naabermolekuli vesinikega. Seni, kuni on tegemist kuuma veeauruga, jääb see tõmbumine tähele panemata, sest kõrgel temperatuuril molekulid liiguvad kiiresti, mistõttu põrkejõud on tõmbejõududest palju tugevamad. Temperatuuri langedes – näiteks alla 100 °C normaalrõhul – on osal molekulidest kiirus juba nii väike, et mõni neist põrkel kleepub teise omasuguse külge. Rõhu kasvades ja temperatuuri langedes niisuguste kleepujate osakaal suureneb, mille tulemusena kondenseerub veeaur udupiiskadeks, mis omavahel ühinevad vedelaks veeks. Vee pinna kohal on aga ikkagi veeaur, millest pidevalt kandub vette uusi molekule, samal ajal aga hüppavad kiiremad molekulid veest välja, hoides vee ja auru hulgad tasakaalus. Niisugune vedeliku-auru tasakaal on paratamatu, sest mõlemad *hoitakse* samal temperatuuril, seega on molekulide *keskmine* kineetiline energia mõlemas sama. Veest välja jõuavad hüpata vaid *keskmisest kiiremad* molekulid – need, mille energia ületab neid vedelikus kinni hoidvat seoseenergiat – tagasi aga võetakse heameelega kõik, mis pinnale kukuvad. Seega aurumolekulide üldarv vee pinna kohal (auru rõhk) on määratud nende *molekulide suhtarvuga, mille kineetiline energia ületab pinnal asuvate vee molekulide omavahelist seoseenergiat*. Alajaotuses 4.14 näeme, et Boltzmanni jaotuse kohaselt niisuguste molekulide arv väheneb temperatuuri langedes kiiresti.

Selle mõttelise mudeli tähtsaim omadus on, et *molekulide translatoorse (soojusliku) liikumise kineetiline energia on ikkagi ühesugune (ühesuguselt Boltzmanni järgi jaotunud, alajaotus 4.13) olenemata sellest, kas aine on gaasilises või vedelas (või isegi tahkes) olekufaasis.* Vedelikus püsivad molekulid tihedasti üksteise kõrval sellepärast, et neid hoiavad koos omavahelised tõmbejõud, mis keskmiselt on tugevamad (seoseenergia on suurem) kui soojusliku liikumise tõuke(põrke-)jõud. Kui kiirem molekul hüppab veest välja, siis kaotab ta tõmbejõudu ületades osa oma kineetilisest energiast. Sellepärast aur on esialgu veest jahedam, kuid põrgeldes nõu seintega või õhu molekulidega tema temperatuur ühtlustub nendega. Auruvate molekulide kineetiline energia kahaneb igal juhul, mistõttu aurumisel on jahutav toime.

Omavahel tõmbejõududega seotud molekulide soojuslikku liikumist kirjeldame kõigepealt kahe omavahel seotud molekuli jaoks. Kui kaks naabermolekuli elastselt põrkuvad ja seejärel teineteisest eemalduvad, siis van der Waalsi tõmbejõud hakkab eemaldujat kohe tagasi tõmbama. Too jõuab eemalduda vast ehk poole molekuli läbimõõdu kaugusele ja juba on inertne (kineetiline) energia otsas – tuleb jällegi partneri suunas tagasi „kukkuda". Vedeliku molekulide niisama kiire soojusliikumine nagu see on gaasis – toatemperatuuril umbes 400 m s^{-1} – ei koosne mitte 100 nm pikkustest vaba tee lõikudest nagu gaasis, vaid taandub edasi-tagasi võnklemiseks amplituudiga, mis on võrreldav molekuli mõõduga (umbes 0,1 nm). Niisuguses liikumises kujuneb välja mingi keskmine molekulidevaheline kaugus vedelikes. Molekule koos hoidev seoseenergia on olemuselt potentsiaalne energia, sest see põhineb elektrivälja jõududel. Seega võib kujutleda, et vedelikus molekulide termiline liikumine toimuks nagu *elektrivälja moodustatud potentsiaaliaugus* – iga molekul peksleb vastu tema enese ja naabermolekuli vaheliste tõmbejõudude moodustatud potentsiaaliaugu seina.

Vedeliku sees ei saa aga molekule kahekaupa paarideks jagada, vaid iga molekul tõmbub kõikide oma naabritega – iga molekuli tõmmatakse kõikides suundades. Vedeliku sees oleva molekuli individuaalset potentsiaaliauku moodustavad tõmbejõud vastastikku tasakaalustuvad kord ühes, kord teises, veidi pikema ajavahemiku jooksul keskmistudes aga kõikides suundades. Vedeliku sees asuva üksikmolekuli ümber kujunev potentsiaaliauk tasakaalustub suhteliselt madalaks, võimaldades soojusliikumisel molekuli ruumis edasi kanda. Selles mõttes on vedelik sarnane ülitihedale gaasile. Veega võrdse mooltihedusega 55,6 M ideaalse gaasi rõhk seda piirava mahuti seintele oleks valemi 4.4 kohaselt toatemperatuuril 135 miljonit Pa ehk 1336 korda suurem standardsest atmosfäärirõhust – miks siis vesi oma pinnal või seda sisaldava nõu seintel nii suurt rõhku ei avalda?

Vee pinnal on kõrgest siserõhust järele jäänud vaid mõne kilopaskali suurune küllastava veeauru rõhk. Seda saab seletada niisuguse mudeli abil, et vee pinnal

moodustub molekulide kiht, milles nende omavahelised tõmbejõud ei tasakaalustu kõikides suundades – *vedeliku pinnakihis jääb potentsiaalibarjäär pinnaga ristisuunas tasakaalustamata*. Molekulidevahelised tõmbejõud tasakaalustuvad pinnaga paralleelsetes (tangentsiaalsetes) suundades, tekitades tuntud nähtuse – vee pindpinevuse, mis tõmbab vedeliku mulli kerakujuliseks, kui raskusjõud seda ei takista (näiteks vee kera temaga võrdse tihedusega õlis). Pinnaga ristisuunas tõmbavad naabermolekulid pinnakihi molekule vedeliku sisse tagasi, tõmme väljapoole aga puudub. Tulles tagasi potentsiaaliaugu mudeli juurde, *asuvad just pinnamolekulid selgelt väljendunud potentsiaaliaugus*, just nende jaoks kehtib pinnalt välja lendamist takistav potentsiaalibarjäär. Vedeliku molekule siduvad jõud moodustavadki „seina", mis „peab vastu" rohkem kui tuhandeatmosfäärilisele rõhule – see tähendab, et pinnakihi potentsiaalibarjäär *pöörab niisugust rõhku avaldavate molekulide liikumise tagasisuunda*, lastes läbi vaid väga üksikud eriti kõrge kineetilise energiaga molekulid. Niisugused molekulid, mis suutsid selle „väljumistöö" ära teha, kogunevad vedeliku kohale, moodustades sealse tasakaalulise auru – juhul kui kusagil lähedal on veel üks sein, mis neid ruumi laiali hajuda ei lase.

Nutikas lugeja küsib nüüd: aga mis toimub nõu seina ääres, vesi ulatub seal ju „vastu seina", pinnamolekulide vastas ei ole tühjus, vaid on seina molekulid? Küsimus on õigustatud ja vastus sellele ei olegi lihtne. Nõu sein on mingist tahkisest, näiteks metallist. Metalli aatomid moodustavad sageli ioone, mis tõmbuvad vee molekulidega – niisugust seina vesi *märgab* hästi. Ka metallis on kristalne võrkstruktuur, mille sõlmedes aatomid võnklevad sellesama soojusenergiaga nagu vedelikuski. Seoseenergia on aga metallis tugevam, nii et aatomid oma kohtadelt liikuma ei pääse. Kõikides suundades mõjuvad seosejõud tasakaalustuvad ka kristallis, aga korrapärasemal viisil kui vedelikus. Koos hakkavad võnkuma eri suurusega aatomite grupid, tekitades tahkise sees levivaid laineid. Et lainete levimise aluseks on naaberaatomite vaheline liikumise ülekanne, siis levivad nad tahkises heli levimise kiirusega – nende nimetus on *foonon*. Foononid peegelduvad kristalli pinnalt, kus aatomeid siduvad jõud on tasakaalust väljas niisamuti nagu vedelikuski. Ka foononitel on oma rõhk, mille aluseks on aatomite massi võnkumise kineetiline energia. Seesama rõhk avaldub metalli pinnale seestpoolt, kuid ei ole väljas tunda. Vee ja metalli eralduspinnal vee molekulid põrkuvad vastu metalli aatomeid ja *vee siserõhk tasakaalustub metalli foononrõhuga*.

Sellest pildist on näha, et nii tahkistes kui ka vedelikes tuleb soojusvõnkumisi vaadelda sarnaselt elektroni võnkumisega tuuma ümber kujunevas potentsiaaliaugus. Keerukamaks teeb pildi aatomite/molekulide tihedus, mis seob aatomite/molekulide individuaalsed potentsiaalid üle vedeliku või tahkise ruumi. Järjekindel füüsikaline käsitus kvantiseerib lainepikkused ka vedelikus/tahkises niimoodi, et igas suunas mahub võnkuma

vaid täisarv laineid – nii nagu tegime seda vesiniku aatomit modelleerides.

Tuleme nüüd lahuste juurde. Lahustuvad need ained, mille molekule omavahel koos hoidvad jõud on võrreldavad või isegi nõrgemad kui lahustunud aine ja lahusti molekulide vahelised tõmbejõud. Et meie objektiks on bioloogilised vesilahused, siis jääb lahustunud aine – nimetame seda siin ingliskeelse laenuga *soluudiks* või lähtudes vaadeldavast protsessist *osmootikumiks* – kontsentratsioon tüüpiliselt alla 0,3 M. Seega on meil tegemist soluudi madala moolfraktsiooniga 0,3 / 55,6 = 0,0054 ehk umbes üks soluudi molekul 180 vee molekuli kohta. See väikene hulk võõraid molekule hulbib ringi, asendades mõnda vee molekuli van der Waalsi tõmbejõudude (ja vesinikusidemete) võrgustikus. Sattudes pinnakihti, võib ka soluut saada nii tugeva löögi, et väljub lahusest, kuid see suhtarv on sama väike nagu oli aurustuvate vee molekulide suhtarv. Hoopis märgatavam on soluudi mõju aga aurustumiseks kättesaadava vee hulgale.

Lahusti auru partsiaalrõhu langust sõltuvalt soluudi kontsentratsiooni kasvust uuris prantslane François-Marie Raoult (1830–1901), kes juba 1887. aastal sõnastas seaduse, *et lahusti aururõhk langeb võrdeliselt tema moolfraktsiooni langemisega soluudi kontsentratsiooni suurenedes*. Meie konkreetsel juhul tähendaks see veeauru rõhu langust rakuvedeliku pinna kohal umbes pool protsenti. Püüdes seda katsetulemust võimaliku mehhanismi kaudu mõtestada, võime kujutleda, et soluudi molekulid asendavad või „katavad" vee molekule pinnakihis, blokeerides nende katsed veest väljuda. Teiste sõnadega: *soluudi olemasolu vähendab pinnakihis molekulide soojuslikku rõhku proportsionaalselt vee moolfraktsiooni* vähenemisega, mille tulemusena samas suhtes väheneb ka pinnalt välja lendavate vee molekulide arv. Eeldades, et niisamuti väheneb vee molekulide soojuslik rõhk ka sügavamal vedelikus, võime nüüd osmoosi juurde asuda.

Osmoosi mehhanismi selgitamiseks jääb vaid üle asendada vee pind poolläbilaskva rakumembraaniga. Siiski peab siin ettevaatlik olema ühes näiliselt pisiasjas. Kui võtaksime mittemärguva membraani – nagu see oleks ainult rasvadest koosnev ilma hüdrofiilsete fosfaatpeakesteta kiht – siis moodustuks membraani lähedal *vedeliku pind*, millest väljuvad vaid üksikud veeauru molekulid. Selleks, et vesi saaks liikuda läbi membraani, peab *vedel vesi katkematult ulatuma läbi kogu membraani* – olgu see siis veega täidetud nanotorukestes vastavates poorides või valke katva hügroskoopselt märgava veena. Nendes poorides, eriti aga valkude pinnal, võib vee molekulide ruumiline liikumine olla küll aeglustatud võrreldes difusiooniga vabas vees, kuid tähtis on, et kiht oleks piisavalt paks keskmistamaks molekulidevahelised tõmbejõud kõikides suundades – vastasel korral vesi ei saaks liikuda.

Nii kaugele, kui eksisteerib katkematu vesi, kandub selles edasi ka molekulide soojuslik elastne põrkumine, seega kandub edasi vee siserõhk. Kui kahel pool

niisugust vett juhtivat membraani on võrdselt puhas vesi, on võrdsed ka vee siserõhud – nii et nanotorukeses vesi kas seisab paigal või siis võib kujutleda, et see difundeerub mõlemas suunas võrdse kiirusega. Igal juhul jääb vee kogus kummalgi pool membraani muutumatuks. Kui aga ühel pool membraani on vees mingit lahustunud ainet, mis membraani vett juhtivatest pooridest läbi ei pääse, siis on olukord seesama, mida juba kirjeldasime Raouli seaduse kohaselt lahuse aururõhku vaadeldes – vee soojuslik rõhk vett juhtivatele pooridele on lahuse poolel madalam selles proportsioonis, kui suure moolfraktsiooni moodustab osmootikum. *Tõugatuna vee siserõhkude erinevusest, algab vee liikumine puhta vee poolelt osmootikumi sisaldavale poolele – ja see ongi osmoos*.

Osmoosi demonstreerimiseks kasutatakse sageli niisugust katseseadet, kus vett sisaldava U-kujulise toru haarad on U põhjas eraldatud poolläbilaskva membraaniga. Kuni mõlemas haaras on vesi puhas, püsivad sambad võrdsel kõrgusel. Kui lisada ühele poolele osmootikumi (ja lahuse tiheduse muutumisest tingitud rõhk vee hulga abil uuesti tasakaalustada), hakkab vesi selles haaras aegamööda tõusma ja teises langema, kuni mingi kõrguste erinevuse juures kõrgema veesamba vasturõhk tasakaalustub vee siserõhu osmootikumi kontsentratsioonile vastava langusega. Vee osmootse ülerõhu suurus on määratud selle osaga vee soojuslikust rõhust, mille katab osmootikumi moolfraktsioon. Võttes näiteks elusrakus tüüpilise kontsentratsiooni 0,3 M, mis moodustab moolfraktsiooni 0,3 / 55,6 = 0,0054, saame toatemperatuuril osmootseks rõhuks 135 000 000 · 0,0054 = 729 000 Pa ehk 7,2-kordse atmosfäärirõhu. Nii suure rõhu toimel tõuseks kasemahl kevadel kuni 70 m kõrguse puu latva.

Osmoosi uuris Hollandi füüsikaline keemik Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911), kes leidis, et osmootne rõhk on võrdne osmootikumi molekulide soojusliku rõhuga, eeldusel, et see käitub vedelikus kui ideaalne gaas: $p = 1000\ CRT$ Pa, kui C mõõdetakse ühikutes mol l^{-1} (valemist 4.4). See mehhanism aga ei seleta ülalkirjeldatud katset, kus vesi hakkab tungima osmootikumi poolele – nagu osmootikumi molekulid lausa *tõmbaksid* vett enda poole. Nüüd teame, et osmoosis *avaldavad rõhku* siiski vee molekulid. Niisugune arvuline võrdsus, et vee rõhkude vahe kahel pool membraani on võrdne osmootikumi rõhuga, nagu oleks see gaas, ei ole aga juhuslik, vaid tuleneb asjaolust, et lahuse sees avaldavad ideaalgaasiga sarnaselt rõhku mõlemad – nii soluut kui ka vesi. Pigem võiks osmootse rõhu päritolu formuleerida järgmiselt: *osmootne on puhta vee soojuslik ülerõhk olukorras, kus osmootikum on vähendanud (varjestanud) vee rõhku lahuses*. Sisuline erinevus van't Hoffi arusaamaga võrreldes on selles, et osmootikum ei avalda rõhku ise, vaid vähendab vee rõhku võrdeliselt oma moolfraktsiooniga. Siserõhk avaldub vee sees molekulide omavahelisel põrkumisel. Veest välja see ei toimi, sest vastu mõjub van der Waalsi jõud pinnakihis.

Märgatavad vastuolud vee rõhul põhineva teooriaga on tekkinud katsetes, kus ei vaadelda statsionaarseisu, vaid püütakse seletada vee sisenemise või väljumise oodatust suuremat kiirust erütrotsüütides pärast väliskeskkonna osmootse rõhu muutusi. Osmoosi suurema kiiruse seletamiseks võrreldes vee difusiooniga on pakutud hüpoteetilist mehhanismi, mille kohaselt membraanilt tagasi põrkuvad osmootikumi molekulid tekitavad membraanilähedases kihis raku sisse suunatud osmootikumi voo komponendi, mis viskoossuse kaudu kandub üle ka veele. See lokaalne mõne molekuli paksune voolav kiht takistab vee väljavoolu osmootikumi poolelt, samal ajal isegi suurendades selle sissevoolu kiirust difusiooniga võrreldes. Umbes samasugust mehhanismi eeldab ka teine sarnane teooria, mille kohaselt membraani sisepinnani difundeerunud vee molekule tõmbavad vastujuhtuvad osmootikumi molekulid, tekitades niimoodi sissepoole suunatud jõu komponendi, mis hoiab vee tasakaalu osmootikumi suunas nihutatuna. Niisuguste mehhanismide abil on siiski raske seletada, miks seejuures jääb kehtima van't Hoffi valem – ja sõltumatult osmootikumi identiteedist: viimane peaks ju oluliselt määrama vee ja osmootikumi vahelised van der Waalsi jõud. Mis puutub aga *osmoosi kiirusesse*, siis tegemist ei ole vee vaba difusiooniga, vaid siin mängib tähtsat rolli membraani pooride *juhtivus vee voolule* sõltuvalt rõhkude vahest.

Sõltumata osmoosi molekulaarsest mehhanismist on van't Hoffi reegel piisavalt täpne praktilisteks rakendusteks rakkude füsioloogias. Osmootse rõhu suuruse arvutamiseks kasutame teadmisi gaaside olekust. Rakendades olekuvõrrandit, arvutasime ühe mooli gaasi ruumala 0 °C (= 273,16 K) ja 101 300 Pa juures, mis loetakse *normaaltemperatuuriks* ja *normaalrõhuks* merepinnal, V_0 = 22,42 l (valem 4.4). Temperatuuri tõustes normaalrõhul mooli ruumala suureneb võrdeliselt absoluutse temperatuuri tõusuga, olles toatemperatuuril 293 K 24,04 l. Nii et kui meil oleks rakulahuses 1 mool metaboliite lahustatud 24,04 l ruumalas, põhjustaksid need osmootset rõhku 101 300 Pa (üks standardatmosfäär). Rakumembraani tasapisi kokku tõmmates vähendame nüüd seda ülisuurt raku ruumala ühe liitrini, lubades ülearusel veel väljuda läbi membraani, kuid säilitades kõik metaboliidid. Nüüd on meil kontsentratsioon 1 mool ühes liitris ehk 1 M, metaboliite on aga 24,04 korda tihedamalt. Vastavalt gaaside seadusele on rõhk tõusnud 24,04 korda ehk 2 435 000 Pa-ni, ehk 24,04-kordse normaalrõhuni.

Lahuse molaarsuse vähenedes osmootne rõhk langeb proportsionaalselt, olles 0,3 M lahuse jaoks 730,6 kPa toatemperatuuril. Nagu juba rõhutatud, võib vaid lahjasid lahuseid gaasidena vaadelda, kuni lahustunud aine molekulid on eraldatud veel paljude vee molekulidega – näiteks 1 M lahuses on siiski veel 55 vee molekuli iga lahustunud aine molekuli kohta. Elusrakkudes, kus tüüpiline kontsentratsioon on 0,3 M ümber, võib niisugust lihtsustust julgelt kasutada.

Arvutame ka füsioloogilise lahuse osmootse rõhu. 0,9% NaCl lahuse korral on 100 g lahuses 0,9 g soola. Ühes liitris ehk üsna täpselt 1000 g lahuses on siis 9 g soola. Arvestades NaCl molekulmassiks 23 + 35 = 58 g mool^{-1} leiame, et 9 g moodustab 9 / 58 = 0,155 M. Siinkohal on tähtis, et Na^+ ja Cl^- dissotsieeruvad lahuses täielikult, andes kumbki ioon eraldi oma osmootse rõhu: seega on lahus osmootselt 0,31 M. Toatemperatuuril on niisuguse lahuse osmootne rõhk 2435 · 0,31 = 755 kPa.

Osmootne rõhk ei ole tähtis mitte ainult raku välismembraanil, vaid ka rakusiseste organellide piiridel – nagu mitokondrid ja kloroplastid, mis on ümbritsetud membraaniga. Metabolismi käigus võib organellide sees molekulide arv muutuda, näiteks intensiivse fotosünteesi ajal tõuseb kloroplastis Calvini-Bensoni tsükli vaheproduktide kontsentratsioon kõrgele. Vastavalt kontsentratsioonile muutub ka osmootne rõhk, mille tõttu kloroplast võib punduda või kärbuda. Niisugused muutused rikuvad organelli sisestruktuuri ning membraani seisundit ja neid tuleb vältida, stabiliseerides sisemise osmootse rõhu sõltumatuks metabolismi kiirusest.

Kloroplastis täidab anorgaaniline fosfaat osmootse rõhu regulaatori rolli. Kõik fotosünteesi vaheproduktid kloroplastis on fosfaatestrid – orgaanilised happed või suhkrud, seotud fosforhappe jäägiga. Üldine molekulide arv kloroplastis on määratud seal oleva fosfaadi hulgaga: aeglase fotosünteesi korral on enamik fosfaate vabad, vaid vähesed on seotud fosforestriteks. Kiirema fotosünteesi korral on suurem osa fosfaate seotud estriteks ja vähesed on vabad. Üldine molekulide arv kloroplastis on aga konstantne, olles määratud fosfaadi hulgaga. Ent fotosünteesi produkt trioosfosfaat transporditakse kloroplastist välja – kas see siis ei vähenda fosfaadi hulka ja seega üldist molekulide arvu? Kloroplasti membraanis on fosfaadi translokaator, mis transpordib fotosünteesi produkti trioosfosfaadi kloroplastist tsütosooli, vahetades selle anorgaanilise fosfaadi P_i vastu tsütosoolist. Vahetuse tulemusena on trioos kloroplastist välja viidud, kuid üldine osmootsete molekulide arv pole muutunud, sest fosfori hulk kloroplasti sees säilib konstantsena. Kokkuvõttes, kuna kõik tsükli vaheproduktid on fosfaadid, siis võib fosfor olla kas seotud või vaba P_i kujul, summaarne molekulide hulk on ikkagi määratud üldise P_i hulgaga. Kiire fotosünteesi korral on kloroplastis palju suhkrute fosfaate ja vähe vaba fosforit, aeglase fotosünteesi korral aga vähe suhkrufosfaate ja palju vaba fosforit.

Ainuke mittefosfaat, mis kloroplasti koguneb, on tärklis. See aga koguneb polümeerina, et mitte mõjutada osmootset rõhku. Varuainete salvestumine rakus polümeeridena on paratamatu, sest vastasel korral tõstaksid nad oma laoruumis osmootset rõhku lausa katastroofiliselt. Näiteks taimedes hea lämmastiktoitumuse korral rakud varuvad taandatud lämmastikku aminohapetesse, kuid need polümeriseeritakse valguks. Et spetsiaalset varuvalku taimelehtedes ei ole (on küll

seemnetes), siis sünteesitakse suuremas koguses ensüüme, kuid neid ei pruugita aktiveerida, kui selleks vajadust ei ole. Nii näiteks koguneb hea lämmastiktoitumuse korral ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaasi-oksügenaasi (Rubisco) aktiveerumata fond, millest vajaduse korral osa aktiveeritakse, teise osa võib aga millalgi aminohapeteks tagasi lagundada, et mõnda teist vajaminevat valku sünteesida.

Mitokondris, hingamisele spetsialiseerunud organellis, töötab Krebsi tsitraaditsükkel. Selle tsükli vaheproduktid ei ole fosforestrid, aga ka siin hoitakse molekulide arvu enam-vähem konstantsena, sest metaboliitide transport toimub peamiselt vahetusreaktsioonide kaudu. Näiteks glükolüüsil tsütosoolis sünteesitud NADH ei viida tervikuna mitokondrisse, vaid selle reduktiivjõud seotakse oksaalatsetaadiga malaadiks, viimane aga vahetatakse oksaalatsetaadi vastu mitokondri membraanil, olles niimoodi transportinud ainult reduktiivjõu, kuid mitte metaboliidi molekule.

Mitokondris on olukord üldse teistmoodi kui kloroplastis. Esiteks on hingamise kiirus ainult murdosa fotosünteesi kiirusest, seega on metabolism mitokondris aeglasem ja vaheprodukte vähem. Teiseks, kloroplastis on Calvini tsükkel iseregenereeruv, tema vaheproduktid akumuleeruvad koos fotosünteesiga ja omakorda viivad fotosünteesi kasvule. Krebsi tsükkel ei ole iseregenereeruv, vaid temas ringlev metaboliitide hulk on üsna konstantne, olles stabiliseeritud süstik-tüüpi vahetusreaktsioonidega. Rakutuumas domineerivad kõrgmolekulaarsed ühendid ja nende metabolism ei tekita suuri osmootse rõhu muutusi.

4.10. Molekulide rõhuga (kontsentratsiooniga) seotud energia

Alustada tuleb rõhu mõiste täpsustamisest. Gaasidest rääkides oleme ikka rõhutanud, et gaas ei püsi koos, kui teda ei ümbritse nõu sein. Alajaotuses 4.4 tegime detailselt selgeks, misasi on rõhk nõu seinale – see on molekulide avaldatav jõud vastu seina, mille tulemusena iga molekul põrkub seinalt tagasi. Nii olemegi harjunud, et rõhk avaldub seinale. Aga ärgem unustagem, et ka sein koosneb aatomitest või molekulidest – nii et gaasi molekulid avaldavad rõhku seina molekulidele, nendelt tagasi põrkudes.

Molekulide liikumist kirjeldades (alajaotus 4.4) rõhutasime, et üks ja seesama molekul ei liigu ühest seinast teiseni, vaid vahepeal toimuvad elastsed põrked teiste molekulidega, mille tulemusena kandub edasi vaid liikumise hulk *mv*, mitte aga molekul ise. Kui molekulid omavahel põrkuvad nii nagu seinagagi, kas siis avaldavad nad rõhku ka üksteisele gaasi sees? Kui jagada gaasianum õhukesest kilest vaheseinaga kaheks osaks, ei avaldu kilele mingit rõhku, aga kohe mõistab igaüks, et kilele avaldavad gaasi molekulid võrdset rõhku kahelt poolt, sellepärast kile ei pingutugi. Kui me aga kile kõrvaldame, kas siis rõhk kaob? Ilmselt mitte, sest molekulid ju liiguvad ikka, aga millele

ta siis mõjub? Ikka *sellelesamale, millelt molekulid tagasi põrkuvad* – nad põrkuvad tagasi teistelt molekulidelt. Järelikult võime öelda, et rõhku avaldavad gaasi molekulid omavahel põrkudes. Põrkel avaldub inertsijõud, millega elektronkatteid deformeeritakse – see on just see jõud, mille suur väärtus võib põhjustada keemilise reaktsiooni toimumise põrkuvate molekulide vahel. Oleme jõudnud tähtsa arusaamiseni, et just nimelt *rõhk on sobiv parameeter iseloomustamaks keemilise reaktsiooni toimumise võimalust* soojusliikumises olevate molekulide vahel.

Elusrakkudes toimuvad reaktsioonid mitte gaasis, vaid vees lahustunud ainete, *reagentide* molekulide vahel. Meie ettekujutuse peaidee on vaadelda lahust kui gaasi. Tihedalt paiknevate vee molekulide vahel harva ettesattuvaid reagendi molekule võib vaadelda kui gaasi, millel on oma partsiaalrõhk vastavalt gaaside seadusele, nt 1 M kontsentratsiooniga reagendil oleks see 2434 kPa. Alajaotuses 4.9 selgitasime, et molekulide põrkel toimuv on vedelikus ja gaasis ühesugune – seega rõhk on ühesugune. *Vedeliku erinevus gaasist seisneb selles, mis toimub molekulide liikumisega pärast põrget*: molekulid ei eemaldu sirgjooneliselt, vaid siksakiliselt liikudes. Seetõttu on oluline kokkupõrgete sagedus reagentide molekulide vahel, arvestades, et need ei liigu üle pikkade vaba tee lõikude nagu gaasis, vaid migreeruvad pidevas külgkontaktis vee molekulidega. Siiski, teades et molekulide soojusliikumise kiirus on lahuses seesama mis gaasis, võib esimeses lähenduses arvestada, et tõenäosus kohata siksakilisel teel teist reagenti on seesama, mis oleks sirgjoonelisel liikumisel mööda vaba teed.

Keemilise reaktsiooni toimudes mõne reagendi molekulide arv kahaneb, teise oma aga kasvab – see tähendab, et ühe gaasi tihedus ja rõhk väheneb, teise gaasi tihedus ja rõhk suureneb. Kui füüsikalistes protsessides – näiteks soojusmasinates – toimub gaasi tiheduse ja rõhu muutumine gaasile kättesaadava ruumala muutmise teel näiteks kolbi liigutades, siis biokeemilistes reaktsioonides jääb elusraku ruumala üldiselt konstantseks. Rakus muutub keemilise reaktsiooni tulemusena reagentide molekulide arv konstantses ruumalas. Oluline on nüüd mõista, et rõhu suurendamiseks tuleb tööd teha ühteviisi, ükskõik kas surudes gaasi kokku, vähendades tema ruumala, või tekitades konstantsesse ruumalasse gaasi juurde.

Matemaatiliselt on gaasi kokkusurumise protsessi lihtsam kirjeldada, vähendades selle ruumala konstantsel temperatuuril. Gaasi kokku surudes peab seda ümbritseva nõu seina – näiteks kolbi silindris – liigutama vastusuunas gaasi poolt kolvile avaldatavale rõhule. Seejuures kolvi liikudes toimuvad korraga kaks protsessi: esiteks on kolvilt tagasi põrkuvate molekulide kiirus suurem kui kolvile langevate molekulide oma (kolvi liikumise kiirus liitub molekuli kiirusele – võrdle tennisepalli põrkega reketilt) ja teiseks väheneb pidevalt ruumala, kus paikneb seesama molekulide hulk. Tänu esimesena nimetatule kas-

vab molekulide kiirus, seega tõuseb temperatuur. Tänu teisena nimetatule molekulide tihedus ruumis suureneb, mille tulemusena vastu kolbi ajaühikus toimuvate põrgete arv suureneb. Nagu ära tundsite, kirjeldasime jällegi gaasi *adiabaatset kokkusurumist*, mille käigus kolvi tehtud töö muundus gaasi molekulide energiaks niimoodi, et tõusis gaasi temperatuur ja tihenes molekulide paigutus ruumis.

Lihtsam – ja vees toimuvates reaktsioonides isegi õigem – on vaadelda gaasi isotermilist paisumist või kokkusurumist, mille käigus temperatuur *hoitakse konstantne* väliste vahenditega süsteemile soojust pidevalt lisades või siis, pöördprotsessis, soojust pidevalt eemaldades. Isotermilist protsessi kujutletakse niisugusena, et pärast iga üliväikest paisumisakti lisatakse süsteemile nii palju energiat, et temperatuur jällegi endisele tasemele tagasi tõuseks. *Isotermiline paisumine on siis niisugune, mille käigus molekulide kineetiline energia ei muutu, suureneb vaid nendele kättesaadav ruumiosa*. Vees toimuvates biokeemilistes reaktsioonides, mille käigus reageerivate ainete tihedus (kontsentratsioon) muutub, ühtlustub nende temperatuur pidevalt ümbritseva vee temperatuuriga. Arvestades vee suurt ülehulka, on rakuprotsessides isotermilisus automaatselt tagatud.

Keemiline reaktsioon teeb tööd sel viisil, et *reaktsiooni käigus pressib saaduse molekule juurde,* tõstes nende rõhku reaktsiooniruumis. Samal ajal aga vähendab seda tööhulka (aitab seda tööd teha) lähteainete molekulide kadumine, mille rõhk reaktsiooniruumis langeb. Piltlikult öeldes: *lähteained pressivad end reaktsiooni kaudu saadusteks, pöördreaktsioonis aga saadused pressivad end reaktsiooni kaudu lähteaineteks*. Selle protsessi energeetika mõistmiseks arvutame gaasi soojusliku paisumise töö isotermilisel juhul. Töö on jõu ja jõu suunas läbitud teepikkuse korrutis. Reaktsiooninõu sees mõjub kujutletavale pinnaühikule reagendi rõhu jõud p. Mingile pinnale S mõjub jõud pS. Kui kujutleme, et see pind on nagu kolb, mis võib rõhu mõjul liikuda, siis liikudes lühikese teepikkuse Δs võrra, tehakse tööd $pS\Delta s$. Aga $S\Delta s = \Delta V$, mis on pinna S liikumisele vastav ruumala muutus. Seega tehtud töö on $\Delta A = p\Delta V$ – see avaldub rõhu ja ruumala muutuse korrutisena. Liikumist komponentideks jagades jäävad määravaks ainult pinnaga ristisuunalised komponendid, võimalikud nõu kuju muutusi põhjustavad pinnaga paralleelsed tangentsiaalkomponendid tööd ei tee. Seega ei ole tähtis, kuidas ruumala muutub ja kuidas seejuures muutub mahuti kuju. Kuigi ülal rõhutasime, et keemilistes reaktsioonides ei muutu mitte ruumala, vaid aine hulk, muudame me siin siiski ruumala, jättes ainehulga esialgu konstantseks. Tulemusena saame töö hulga sõltuvalt lähteaine ja saaduse kontsentratsiooni erinevusest *antud hetkel*, mitte pöörates tähelepanu nende kontsentratsioonide pidevale muutumisele rektsiooni käigus.

Töö arvutamine oleks lihtne, kui gaasi rõhk jääks ruumala muutudes konstantseks. Kuna see aga nii ei ole, tuleb muutuva rõhuga protsessis tehtava töö

arvutamiseks rakendada integreerimist. Elementaartöö, mida tuleb teha gaasi ühe mooli ruumala väikesel muutusel, on

$$dA = pdV. \tag{4.28}$$

Gaasi olekuvõrrandist (4.3) saame rõhu avaldada ruumala kaudu:

$$p = \frac{RT}{V}.$$

Asendades ja tuues konstantse liikme RT (siin on isotermilisus tähtis!) integraali ette, saame

$$\int_{V1}^{V2} dA = RT \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V} = RT(\ln V)_{V1}^{V2} =$$
$$= RT(\ln V_2 - \ln V_1) = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{4.29}$$

Gaasi tehtav töö on positiivne, kui gaas paisub, seega $V_2 > V_1$. Tähelepanu väärib valemi 4.29 sarnasus valemiga 4.23, kus $S = R\ln W$ tähendas entroopiat, kui W oli energia jaotumise vabadusastmete arv. Kui mõtestada suuremat ruumala kui energiat kandva osakese võimalike paigutumiste arvu suurenemist ehk $W = V$, siis tähendab gaasi paisumine tema entroopia kasvamist, võrrandi 4.29 parema poole võiks aga kirjutada ka nii: = $T\Delta$S, kus $\Delta S = R\ln V_2 - R\ln V_1$.

Kujutledes lahust gaasina, saab entroopia sisuks oleva ruumala muutuse asendada rõhu muutusega, teades, et ka vedeliku sisemuses toimiv põrkerõhk avaldub ideaalgaasi seaduse kohaselt – aga just see rõhk ongi vajalik keemilise reaktsiooni toimumiseks. Gaasi olekuvõrrandit kasutades saab valemiga 4.29 kirjelduva töö avaldada alg- ja lõpprõhu kaudu: kuna konstantsel temperatuuril on rõhk ja ruumala pöördvõrdelised, siis

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}. \tag{4.30}$$

ja

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln p_1 - RT \ln p_2 \tag{4.31}$$

Rõhkude kaudu avaldades oleks ühe mooli gaasi kokku surumisel tehtava töö ühikuks RT ja ühikute arvuks naturaallogaritm alg- ja lõpprõhu suhtest. Gaasi tehtud töö on positiivne, kui $p_1 > p_2$. Valemit 4.31 kasutame allpool, et leida rakumembraanil ainete kontsentratsioonide erinevusest tulenevat energiat – biomembraani energiseeritust. Selle valemi võib ka teisiti kirjutada:

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-\frac{A}{RT}}. \tag{4.32}$$

Nii saame seda hiljem võrrelda Boltzmanni jaotusega (valem 4.57) ning arvutada ATP ja ADP suhet (valem 4.70), kui rõhkude asemel mõista kontsentratsioone ja töö A tähistab sünteesis rakenduvat energiat.

Tuletame veel kord meelde, et kõnelesime küll sellest, kuidas reaktsiooni käigus lähteaine kontsentratsioon ja rõhk väheneb ning saaduse kontsentratsioon ja rõhk kasvab, kuid välja arvutasime töö, mis on seotud ühe mooli ülekandumisega lähteaine konstantselt rõhult p_1 saaduse

rõhule p_2. See tähendab, et valem 4.31 kehtib vaid väga väikese ainehulga ülekandumisel, mis oluliselt ei muuda rõhkusid p_1 ja p_2. Teiste sõnadega, arvutati küll töö ühe mooli kohta, kuid see on õige vaid siis, kui üle ei kanta tervet mooli, vaid nii väike osa sellest, mis oluliselt ei muuda lähteainete ja saaduste kontsentratsiooni.

Võib siiski esile tuua mõned meie jaoks olulised erijuhud, mil valem 4.31 on ka integraalselt tõene, sest reaktsiooni käigus lähteainete ja saaduste kontsentratsioon ei muutu. Esimene neist on ainevahetuse pikema reaktsiooniahela statsionaarne seisund. See on olukord, kus järjestikuste reaktsioonide ahelas iga reaktsioon tarbib nii palju lähteainet, kuipalju eelnev reaktsioon suudab seda saadusena toota. Sel juhul stabiliseeruvad kõik vaheainete kontsentratsioonid, kuigi kõik reaktsioonid toimuvad pidevalt (joonis 4.12). Teine erijuht on ühe reaktsiooni tasakaaluseisund, kus otse-ja pöördreaktsiooni kiirus on võrdsustunud – ka selles seisundis niipalju, kui ajaühikus lähteainet otsereaktsioonis lahkub, niisama palju seda pöördreaktsiooni kaudu saabub. Selle olukorra markantseim näide on raku membraanpotentsiaali stabiliseerumine Nernsti võrrandi kohaselt (alajaotus 4.11).

Valemist 4.31 on näha rõhu kaudu töö arvutamise peamine probleem praktilises kasutuses: selle muutused on hästi arvutatavad, aga kus on nullväärtus? Rakendades analoogiat elektroni potentsiaalse energiaga aatomis (lõik 3.9), eeldaks, et rõhuga määratud potentsiaali (energia) nullväärtus on rõhul null – see oleks olukord, kus üks mool ainet on laiali jaotunud lõpmata suures ruumis, nii et tema rõhk ja kontsentratsioon võrduvad nulliga. Valemitest 4.29 ja 4.31 aga selgub, et lõpmata hõredalt laiali jaotunud aine kokku kogumiseks ükskõik missugusesse lõplikku ruumalasse tuleks juba teha lõpmata palju tööd – sest nii suhe ise kui ka logaritm sellest lähenevad lõpmatusele, kui nimetajas olev rõhk läheneb nullile või lugejas olev ruumala läheneb lõpmatusele. Tuletame meelde, et elektroni potentsiaalse ja ka koguenergia loogiline nullväärtus on lõpmata kaugel tuumast. Tuumale lähenedes energia kahaneb lõplikule negatiivsele väärtusele, mis oli pöördvõrdeline kaugusega tuumast. Energia pöördvõrdeline sõltuvus kaugusest tuleneb sellest, et jõud – seega integreerimise elementaartöö fdr – kahaneb pöördvõrdeliselt kauguse ruuduga. Gaasi rõhk – seega ka elementaartöö pdV – aga kahaneb pöördvõrdeliselt ruumalaga, mitte selle ruuduga. Lõpmatusest algava pöördvõrdelise sõltuvuse integraal ei koondu enam lõplikule väärtusele, nagu see toimub lõpmatusest algava pöördvõrdelise ruutsõltuvusega.

Seepärast on keemikutel tulnud rõhuenergia nullväärtus kuidagi kokku leppida – näiteks sel lihtsal viisil, et kui mingites ühikutes mõõdetud rõhk $p = 1$, siis $\ln p = 0$. Ühikuks 1 *baar* valiti rõhk 100 000 Pa, mis on lähedane standardsele atmosfäärirõhule, kuigi sellest veidi väiksem ühik. Ruumalaühikuks aga jäi liiter ehk dm^3. Sellepärast ei saagi keemias rõhu- ja ruumalaühikut muuta vastavalt muutuvatele kokkulepetele, et sellega seo-

ses tuleks ümber teha kõik reaktsioonide energiat iseloomustavad andmetabelid. Gaasiliste ainetega toimuvates reaktsioonides on baar rõhu ühikuna mugav, kuid suurem osa praktilist keemiat toimub siiski lahustes – biokeemia toimub lausa lahjades vesilahustes. Seetõttu on levinuimaks ühikuks hoopiski kontsentratsiooni ühik *molaarsus* M = 1 mool liitris, mis gaasi rõhku ümberarvutatuna oleks 2434 kPa = 24,34 baari toatemperatuuril ja 2271 kPa = 22,71 baari normaaltemperatuuril 273,16 K.

Kuni me vaatleme olukordi, kus üks ja seesama ainehulk esineb kord ühel, kord teisel rõhul, on tegemist suhetega, milles mõõtühikul ei ole tähtsust, sest suhtes (valemid 4.29 ja 4.31) see taandub välja – niisugune on näiteks biomembraani energiseeritus sõltuvalt ühe ja sellesama iooni kontsentratsiooni (rõhu) erinevusest membraani vastaspooltel. Ebasümmeetrilistes reaktsioonides, kus näiteks ained A ja B ühinevad üheks aineks C, ei ole molekulide arv enam konstantne ja reaktsioonil vabanevat või neelduvat energiat arvutades peab ainete kontsentratsiooni mõõtma kokkuleppelise mõõtühikuga, milles molekulide arvu mõõdetakse moolides ja ruumala liitrites (et 1 l = 10^{-3} m^3, siis arvuliselt samaväärne oleks, kui ruumala esitada kuupmeetrites ja aine hulk kilomoolides).

Seda alajaotust kokku võttes mõistame, et kõrgema kontsentratsiooniga lahustel on teatud energiakomponent, mis on seotud osakeste arvuga ruumalaühikus ehk kontsentratsiooniga. Lihtsas keemilises reaktsioonis A ⇆ B, kus aine A muundub iseenesest aineks B ja tagasi, määrab otsereaktsiooni kiiruse molekulisisese reorganisatsiooni potentsiaalse energia muutus ΔG^0 ja aine A rõhust tulenev kineetiline energia, tagasireaktsiooni kiiruse seesama $-\Delta G^0$ vastupidises suunas ja aine B rõhust tulenev energia (detailsemalt alajaotuses 4.12). *Keemilise tasakaalu seisundis molekuli elektronstruktuuri energiamuutusest tingitud surve ühes suunas tasakaalustub kontsentratsioonide erinevusest tingitud energiamuutusega vastassuunas.*

4.11. Biomembraani energiseeritus: Nernsti potentsiaal

Kontsentratsiooni erinevusega seotud energia markantseim näide on elusrakkude membraani energiseeritud seisund. Rakud ja nende sees olevad organellid on ümbritsetud membraaniga, mis kujutab endast lipiidmolekulide kaksikkihti, kus vett hülgavad, hüdrofoobsed sabakesed on vastakuti ja hüdrofiilsed peakesed on pööratud väljapoole (joonis 4.5). Biomembraani paksus on umbes 7 nm = 70 Å ja puhtakujulise lipiidmoodustisena see ei juhi elektrit (elektrone ega ioone) ega ole läbitav isegi mitte vee molekulidele. Membraani on pikitud suured valgumolekulid, mille α-spiraalid ulatuvad membraanist läbi. Valgu hügroskoopsus – veemolekulide nõrgalt sidumine – võimaldab siiski mõningat vee liikumist läbi membraani. On olemas ka spet-

siaalsed vett läbilaskvad kanalid, kuid isegi need ei võimalda elektrijuhtivust.

Lipiid kui rasvaine on elektronide jaoks hea isolaator, seega tuleb membraani elektrijuhtivuses loota ainult ioonidele. Ioonid, kuigi ise mõõtmetelt mitte palju suuremad kui vee molekulid, on elektrijõu toimel ümbritsetud polaarsete vee molekulide mitmekordse kihiga ja seetõttu liiga suured, et valkudes liikuda. Neutraalsetest ainetest läbivad membraani kergesti väikesed molekulid, mis rasvaines suhteliselt hästi lahustuvad. Tähtsaimad neist on gaasid O_2 ja CO_2, aga arvesse tulevad ka nõrkade orgaaniliste hapete neutraalsed (dissotsieerumata) vormid. Näiteks suhkrud membraani ei läbi. Membraani vastaskülgedel võib seetõttu olla erinev neutraalsete ainete ja ioonide kontsentratsioon, põhjustades erinevat osmootset rõhku (alajaotus 4.9), aga oma laengu tõttu ka erinevat elektripotentsiaali. Tüüpilisteks niisugusteks katioonideks (positiivseteks ioonideks) on H^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}ja Ca^{2+}, anioonideks happejäägid nagu Cl^-, fosfaat ja orgaanilised happed. Erineva kontsentratsiooni – ja seega ka erineva rõhu – survel püüavad ioonid läbi membraani kanduda, mis osutub võimalikuks juhul, kui selleks avanevad ioonispetsiifilised juhtivuskanalid. Mingi aine liikumine läbi membraani tähendab selle kontsentratsiooni vähenemist ühel pool ja suurenemist teisel pool membraani – selles protsessis aga teevad molekulid tööd, nagu just arvutasime. Arvutamegi siis täpsemalt, kui suur on energia (töö), mis on seotud mingi iooni kontsentratsiooni erinevusega membraani vastaskülgedel – see on energia, mis võiks realiseeruda tööna, kui võimaldada sel erinevusel kaduda mingi juhtivuskanali kaudu.

Kui kontsentratsioon on suhteliselt madal, näiteks H^+ ioonide puhul ei ületa see 0,1 mM, Na^+ ja K^+ puhul umbes 100 mM, võib lahuses olevaid ioone vaadelda ideaalse gaasina. Molekulide liikumist kõrgema kontsentratsiooniga poolelt madalama kontsentratsiooniga poolele võib energeetilisest aspektist vaadelda kui gaasi paisumist tihedamast olekust hõredamasse – oli ju alguses gaas ühel pool membraani kokkusurutud seisus, protsessi lõpus aga on see teisel pool membraani hõredas olekus. Teame, et ühe mooli gaasi poolt selle paisumisel tehtav töö avaldub valemiga

$$A = RT\ln\frac{p_\mathrm{i}}{p_\mathrm{o}} = RT\ln\frac{C_\mathrm{i}}{C_\mathrm{o}}, \qquad (4.33)$$

kus alaindeksiga *i* on tähistatud rõhk *p* või kontsentratsioon *C* rakumembraani sisemisel poolel ja indeksiga *o* needsamad suurused membraani välimisel poolel. Tabelis 4.1 on näited energia suurusest (kJ mol^{-1}) kontsentratsioonide erinevate suhete korral toatemperatuuril.

Näiteks kui taimerakus fotosünteesiva kloroplasti membraanil on ühel pool pH = 6, teisel pool pH = 8, siis vahe ΔpH = 2 tähistab H^+ iooni kontsentratsioonide suhet 100 ja vastavalt $2{,}436\ \ln 100 = 2{,}436 \cdot 4{,}605 = 11{,}2$ kJ mol^{-1} energiat, mis vabaneb ühe mooli vesinikioonide liikumisel läbi membraani. Vesinikioon on bioenergeetikas üks tähtsamaid, tema kontsentratsiooni ongi juba

Tabel 4.1. Kontsentratsioonide C_i (raku sees) ja C_o (väljaspool rakku) suhtele vastav energia mooli kohta toatemperatuuril.

C_i/C_o	$\ln(C_i/C_o)$	$RT\ln(C_i/C_o)$ (kJ mol^{-1})
2	0,693	1,689
5	1,609	3,921
10	2,303	5,609
20	2,996	7,298
50	3,912	9,530
100	4,605	11,218

kokku lepitud esitada logaritmilises pH skaalas – nii et pH väärtuste *vahe* esitabki kontsentratsioonide *suhet*, seega energiat.

Membraanil võib lisaks kontsentratsioonide erinevusele olla ka elektriline *potentsiaalide vahe*, millisel juhul elektrivälja ja kontsentratsioonide erinevuste energeetiline efekt liituvad:

$$A = RT\ln\frac{C_i}{C_o} + nF\Delta E \qquad (4.34)$$

kus täisarv n tähistab iooni laengut, F on Faraday arv ja ΔE potentsiaalide vahe (V). Tuletame meelde, et üks volt on niisugune potentsiaalide vahe, millest ühte kulonit (C) laengut läbi viies tehakse tööd 1 J, ühe mooli läbiviimisel aga vastavalt F = 96 500 J. Kasutades naturaallogaritmi asemel kümnendlogaritmi, mis on eriti levinud H^+ ioonide puhul (n = 1), saame energia jaoks järgmise avaldise:

$$A = RT \cdot 2{,}303 \cdot \Delta pH + 96500\Delta E \qquad (4.35)$$

Näiteks mitokondri membraanil võib potentsiaalide vahe ΔE olla kuni 0,18 V, mis juba üksinda annab energia elektriväljakomponendiks 0,18 · 96 500 = 17 400 J mol^{-1}, olles lähedane energiale, mis vastab kontsentratsioonide suhtele 1000. Kuidas aga potentsiaalide vahe rakumembraanil tekib?

Rakku kui Elu põhiühikut iseloomustab see, et teda ümbritsev membraan võimaldab raku sisemuses tekitada keemilisi tingimusi, mis erinevad tingimustest välisruumis. Potentsiaalide vahe tekib rakumembraanil sellest, et mingite ioonide kontsentratsioon on raku sees (tsütosoolis) ja rakkudevahelises ruumis erinev. Üks tähtsamaid niisuguseid ioone on K^+, mille kontsentratsioon võib rakkude sees ületada 100 mM. Kirjeldame kõigepealt, kuidas nii kõrge K^+ kontsentratsioon – mis kaugelt ületab teiste metaboliitide kontsentratsiooni – üldse saab rakku koguneda.

Kuigi närvirakkudes mängib pearolli ATP-seoseline Na^+/K^+ vahetuspump, mis eemaldab rakku sisenenud Na^+, vahetades selle väljaspool oleva K^+ vastu, saab see alustada tööd alles siis, kui K^+ kõrge kontsentratsioon on juba üles pumbatud. Kuni raku arenedes seal ei ole veel ei kõrget Na^+ ega K^+ kontsentratsiooni, tuleb alguses vahetusmaterjalina kasutada alati kättesaadavat vesinikiooni. Näiteks taimerakkude membraanis on ATP-seoselised ioonpumbad, mis ATP-d hüdrolüüsides võivad H^+ ioone rakust *välja* (mitte aga *sisse*) pumbata. Iga välja viidud H^+ iooniga on seotud positiivne laeng, seetõttu tekib membraanile potentsiaalide vahe,

negatiivne poolus seespool. Potentsiaalide vahe olemas olles öeldakse, et raku membraan on *energiseeritud*. Tänu raku väiksusele on bioloogiliselt juba olulise, umbes 100 mV potentsiaalide vahe tekitamiseks vaja välja pumbata üsna vähe ioone.

Membraani energiseerimine H^+-ATPaasi toimel loob *energeetilise eeltingimuse* ka nende ioonide sisenemiseks rakku, mida ATP-seoselise *vahetuspumbaga* veel sisse tuua ei saa, sest pole millegi vastu vahetada. Kujutlegem näiteks, et membraanil on vesinikioonide transpordi abil eelgenereeritud 100 mV potentsiaalide vahe ja nüüd avaneb ioonkanal, mis lubab K^+ ioonidel membraani läbida. Otsekohe sisenevad need ioonid rakku, kogunedes, kuni membraani potentsiaalide vahe on neutraliseeritud ioonide laenguga. Kuni H^+-ATPaas jätkab veest ja orgaanilistest hapetest kättesaadavate H^+ ioonide väljapumpamist, seni jätkub ka K^+ ioonide kontsentreerumine raku sees. Niimoodi võib rakkudes tõsta K^+ kontsentratsiooni mitmesaja mM-ni, mis oma osmootse rõhuga hoiab näiteks taimerakke turgoris ja kaitseb neid külmumise eest esimeste öökülmade ajal. Evolutsioneerudes õppis Elu aga kasutama raku membraanpotentsiaali signaalide kiireks edastamiseks, luues sel alusel närvisüsteemi.

Tuleme tagasi olukorra juurde, kus H^+-ATPaas on jõudnud rakku koguda juba 100 mM K^+ kontsentratsiooni, olles vahetuskaubana välja pumbanud samas koguses H^+ ioone. Oot-oot, kas 100 mM H^+ ei tähenda mitte pH = 1 – nii happelist keskkonda rakus kindlasti ei olnud, kust need prootonid siis võeti? Õige, need prootonid ei olnud rakus ootamas, vaid olid seotud vees, mille kontsentratsioon on ju 55-molaarne, samuti olid nad seotud orgaanilistes hapetes, mille happeline vorm asendub nüüd kaaliumisoolaga. Tuletame ka meelde, et ioonid sisenesid rakku avatud K^+ kanali kaudu elektrilise tõmbejõu mõjul, mis tekkis vastusena prootonite väljapumpamisele H^+-ATPaasi poolt. Oletame, et nüüd H^+-ATPaasi jõud raugeb, ütleme näiteks geenide kõrgema korralduse järgi, sest rakk on täiskasvanud ja sisaldab piisavalt K^+ ioone. Ioonkanal nende ioonide jaoks on aga membraanis ikka avatud.

Mida nüüd kirjeldame, see on tüüpiline olukord rakkudes, milles on kogunenud kõrge K^+ kontsentratsioon, väljaspool rakku on K^+ kontsentratsioon madal, K^+ ioonkanal membraanis on aga avatud. Loomulikult hakkavad K^+ ioonid kanali kaudu rakust väljuma – on ju nende ioonide rõhk membraanile seestpoolt palju suurem kui väljastpoolt. Iga väljuv ioon viib endaga kaasa ka positiivse laengu, jättes maha negatiivse laenguga happejäägi – selle tulemusena suureneb potentsiaalivahe membraanil. Kasvavad potentsiaalid – negatiivne raku sees ja positiivne väljaspool rakku – suruvad elektrivälja jõul K^+ ioone järjest tugevamini tagasi raku sisse, kuni lõpuks saabub olukord, kus ioonkanal on küll avatud, kuid ioone läbi selle ei liigu – *kontsentratsiooni erinevusest tingitud rõhk väljapoole on tasakaalustunud elektrilise tõmbejõuga sissepoole*. Seda olukorda võib

mõista ka nii, et ioonide kontsentratsiooni erinevusest põhjustatud voog rakust välja on tasakaalustunud elektrilise tõmbe põhjustatud vooga rakku sisse. Ükskõik kummal viisil seda mõista, meie ülesandeks jääb leida arvuline seos kontsentratsioonide suhte ja seda tasakaalustava membraanpotentsiaali vahel.

Ülesanne tundub keeruline sellepärast, et kui tahaksime tasakaalustada kahte ioonivoogu, siis peaksime teadma ioonkanali difusioonivoo kiirust määravaid mõõtmeid. Seda aga ei ole tegelikult vaja, sest meie jaoks ei ole tähtis, kui suur on sisse/välja voolu kiirus tasakaaluolukorras. Tähtis on vaid *elektrijõudude ja rõhujõudude tehtava töö võrdsus*: niipalju kui rõhujõud teeb tööd ühte mooli ioone rakust välja viies, niisama palju tööd teeb membraanpotentsiaali elektrijõud neidsamu ioone tagasi sisse tõmmates.

Seda me oskame juba arvutada, kui palju tööd teeb üks mool gaasi, paisudes kontsentratsioonilt C_i raku sees kontsentratsioonini C_o väljaspool rakku, samuti teame, kui palju tööd tuleb teha, et üks mool elementaarlaenguid viia läbi membraanpotentsiaalide vahe ΔE rakku sisse. Esimene neist avaldub kontsentratsioonide suhte logaritmi kaudu, teine aga on võrdeline potentsiaalide vahega. Teades, et tasakaalu olukorras peab nende kahe tööhulga summa olema null, saame järgmise võrrandi:

$$A = RT\ln\frac{C_i}{C_o} + nF\Delta E = 0, \qquad (4.36)$$

millest

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_i}{C_o}, \qquad (4.37)$$

kus n on iooni laeng ja indeksid i = *in* ja o = *out* tähistavad kompartmente raku sees ja väljas.

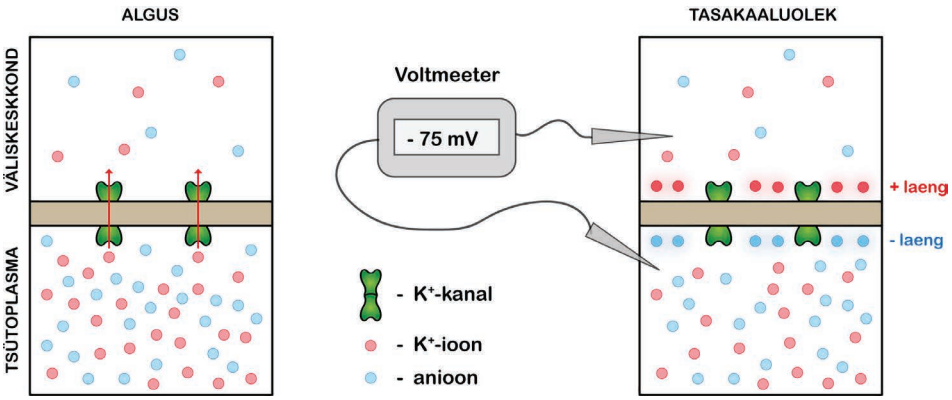
Kümnekordse kontsentratsiooni erinevuse korral oleks K^+ (n = 1) potentsiaal 2436 / 96 500 · ln10 = 0,025 · 2,303 = −0,058 V = −58 mV, sajakordse puhul −0,025 · 4,605 = −115 mV ehk negatiivselt poole kõrgem. K^+ kontsentratsioonile 5 mM väljaspool ja 140 mM raku sees vastaks tüüpiline membraanpotentsiaal −89 mV, kuigi tavaliselt on see muutlik −70 kuni −100 mV.

Võrrand 4.37 on üldiselt tuntud Nernsti võrrandi nime all, sest eelmainitud kaalutlustest lähtudes tuletas selle võrrandi aastal 1888 Saksa keemik Walter Hermann Nernst (1864–1941). Nernsti võrrandis naturaallogaritmi ees olevad suurused R, T ja F on meile varasemast juba tuttavad: R tähistab siin gaasikonstanti väärtusega 8,314 (J $mol^{-1}K^{-1}$), T temperatuuri Kelvini skaalal ning F Faraday arvu väärtusega 96 485 (J $V^{-1}mol^{-1}$). Membraanpotentsiaali kujunemine on piltlikult kokku võetud joonisel 4.6.

Pannes võrrandisse gaasikonstandi R ja Faraday arvu F arvväärtused ning eeldades, et vaatleme närvirakus toimuvat füsioloogilisel temperatuuril 37 °C ehk 310 K, saame Nernsti võrrandi välja kirjutada nii:

$$\Delta E = -26{,}7\ln\frac{C_i}{C_o} = -61{,}5\log\frac{C_i}{C_o}\ \text{mV}. \qquad (4.38)$$

Viimane, kümnendlogaritmis avaldatud kirjaviis näitab, et kümnekordne C_i / C_o



Joonis 4.6. Rakumembraani polariseerumine. K^+-ioonide kõrgem kontsentratsioon tsütoplasmas sunnib neid K^+selektiivsete ioonkanalite kaudu rakust välja liikuma. Selle tulemusena kujuneb membraani välisküljele positiivsete, tsütoplasmapoolsele küljele aga negatiivsete laengute ülehulk. Rakumembraan polariseerub elektriliselt nii, et tema tsütoplasmapoolne külg on välisküljega võrreldes negatiivselt laetud.

kontsentratsioonide suhe annab 37 °C juures membraanpotentsiaaliks 61,5 mV, sajakordne siis vastavalt 123 mV.

Loodus on õppinud membraanpotentsiaali kasutama signaalide kiireks edastamiseks organismide närvisüsteemis. Et aga kanda informatsiooni, peab membraanpotentsiaali muutma. Valem 4.37 kirjeldab lihtsat juhtu, kus tegu on vaid üht tüüpi iooniga. Ühe aine kontsentratsiooni ei ole aga võimalik kiiresti muuta, seetõttu osalevad närvisüsteemi töös mitmed ioonid. Kiiresti ei muudeta mitte nende kontsentratsiooni, vaid kiiresti avatakse erinevaid ioonkanaleid, mis juhivad läbi membraani ühte või teist iooni. See võimaldab närviraku membraanpotentsiaali muuta millisekundi jooksul, tehes võimalikuks ülikiired ja -täpsed närvireaktsioonid – näiteks kuulates klaverikontserti heitke pilk pianisti sõrmedele. Pearolle kannavad närvireaktsioonides K^+, Na^+ ja ka Cl^-ioonid. Seejuures on Na^+ kontsentratsioon vastupidine K^+ omale: raku sees on Na^+ kontsentratsioon madal, rakkudevälises vedelikus aga kõrge, mis tähendab, et Na^+ potentsiaal – mis stabiliseeruks membraanil avatud Na^+ kanaliga – on märgi poolest vastassuunaline K^+ potentsiaalile – tema on positiivne raku sees.

Üldiselt rääkides on K^+, Na^+ ja Cl^- kanalite täielik sulgemine ja avamine õiges järjekorras keeruline sündmuste järjestus, mida loodus on lihtsustanud – küll veidi suurema energiakulu arvel. Nimelt on membraani tasakaaluline potentsiaal küll määratud ainult ioonide kontsentratsioonide suhtega, aga selle potentsiaali *stabiliseerumise kiirus* on määratud ioonkanali elektrijuhtivusega ehk sellega, kui kiiresti vajalik hulk ioone läbi kanali liigub. Tegelikult ei ole kanalid kunagi täielikult suletud ega avatud,

vaid nende *juhtivus* muutub. Membraani potentsiaali jääb määrama see ioon, mille kanalitel on suurim juhtivus. Vastav juhtivusi arvestav nn Goldmani valem (USA teadlane David E. Goldman, 1910–1998) on järgmine:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_o + Na_o \frac{P_{Na}}{P_K} + Cl_i \frac{P_{Cl}}{P_K}}{K_i + Na_i \frac{P_{Na}}{P_K} + Cl_o \frac{P_{Cl}}{P_K}}, \qquad (4.39)$$

kus ainenimed kaldkirjas tähistavad nende kontsentratsioone, *P* koos indeksiga tähistab vastavat ioonjuhtivust, indeksid i ja o aga *in* ja *out*.

Juhtivus on takistuse pöördsuurus. Elektritakistuse ühikuks on *oom*, Ω, juhtivuse ühikuks on oomi pöördväärtus *siimens,* S. *Juhtivus on üks S, kui potentsiaalide vahe 1 V mõjul tekib ahelas voolutugevus 1 A*. Enamik individuaalseid kanaleid omab juhtivust 1–150 pikosiimensit pS (1–150 pikoamprit oleks voolutugevus potentsiaalide vahe korral 1 V, tegelik potentsiaalide vahe aga on 0,1 V). Membraanpotentsiaalide uurimisel tõesti mõõdetakse pikoampri tugevusi voolusid. Valem näitab, et kui juhtivus Cl ja Na suhtes on null, siis seadistub K potentsiaal, kui aga K ja Cl juhtivus on null, siis seadistub Na potentsiaal. Vahepealses olukorras seadistub vahepealne potentsiaal, kuid seejuures toimub pidev Na^+ ja K^+ vastastikune voolamine, mida tuleb korvata Na^+/K^+-seoselise ATPaasi pideva tööga.

Närviraku puhkeseisundis on avatud suhteliselt väike arv K^+ kanaleid, seega K^+ potentsiaal seadistub suhteliselt aeglaselt. Ärritusseisundis avaneb äkitselt suur hulk Na^+ kanaleid, mille summaarne juhtivus tugevasti ületab K^+ kanalite juhtivuse. Selle tulemusena seadistub kiiresti Na^+ potentsiaal (mis samal ajal põhjustab ka kiirema K^+ väljavoolu, sest K^+ kanal jääb avatuks). Hüperpolariseerumine ise aga põhjustab mõne millisekundi pärast Na^+ kanalite sulgumise ja K^+ potentsiaal seadistub uuesti, kuigi veidi aeglasemalt kui Na^+ potentsiaal. Peamiselt reguleeritakse niisiis Na^+ kanalite avatust, paljukordselt ületades K^+ kanalite juhtivuse. Närviraku viimiseks algseisundisse tuleb sisse voolanud Na^+ uuesti rakust välja viia ja välja voolanud K^+ sisse tagasi tuua spetsiaalse ATP-seoselise ioontransporteri Na^+/K^+-ATPaasi toimel. Iga närviimpulss põhjustab teatud ATP kulu, et rakk algseisundisse tagasi tuua. Bioenergeetiliselt on närviprotsessid meie organismis tähtsaimad. Kuigi aju mass moodustab vaid 2% kehamassist, on tema energiakulu 16% baasainevahetusest. Et see energia vabaneb peamiselt glükoosi aeroobsel oksüdeerumisel (peatükid 7–9), siis ei ole üllatuseks ka, et ajule kulub umbes 20% organismi hapnikutarbest.

4.12. Keemilise reaktsiooni energeetiline efekt: vabaenergia ja keemiline potentsiaal

Alajaotuses 4.10 vaatlesime reagendi kontsentratsiooni ja sellest tulenevat rõhku reaktsiooni tõukava jõuna. Piltlikult väitsime isegi, et lähteained pressivad end reaktsiooni kaudu saadusteks,

pöördreaktsioonis aga saadused pressivad end reaktsiooni kaudu lähteaineteks. Membraani energiseerumist kirjeldades (alajaotus 4.11) nägime, et liikumine läbi membraanis avatud kanali ei ole ioonidele sugugi lihtsalt difusioon või voolamine, vaid rakusisese kontsentratsiooni rõhujõule hakkab vastu membraanpotentsiaali elektrijõud. Tasakaal tekib siis, kui mõlemad jõud saavad võrdseks – töö, mis tuleb teha elektrijõudu ületades, võrdsustub tööga, mida on võimeline tegema iooni kontsentratsiooni (ehk rõhu) erinevus. Membraani energiseerimist oli siiski lihtne ette kujutada, sest protsessis osaleva iooni nimi oli ikka üks ja seesama K^+ (või siis Na^+), erines tema juures vaid alaindeks i või o. Elektrijõu tööd oli samuti lihtne mõista: membraani paksusel teepikkusel tuli ületada vastujõud, mis oli võrdeline potentsiaali vahega membraani poolte vahel.

Selles alajaotuses üldistame selle pildi keerukamaks – niisuguseks, mis kirjeldab ka molekuli muundumist keemilises reaktsioonis. Alaindeksid i ja o (või 1 ja 2 valemis 4.31) asenduvad nüüd keemilise aine nimetusega. Alustame väga lihtsast juhust, kus lähteaine nimi on A ja saaduse nimi on B. Nende molekulide kontsentratsiooni tähistame selles trükises nendesamade tähtedega *A* ja *B* kursiivis, niimoodi lihtsustades tavaliselt kasutatavat kirjapilti [A] ja [B]. Nernsti potentsiaalide vahe membraanil asendub nüüd reaktsioonis A → B toimuva aatomituumade ja elektronkatte ümberorganiseerumisega, mis olemuselt on samuti elektrivälja potentsiaalse energia muutumine. Aga tänu molekulide struktuursele keerukusele lisandub nüüd üks uus mõiste – *energia tõenäosuslik ehk entroopiline komponent*.

Nii nagu alajaotuses 4.10, analüüsime ka siin, kui suur on reaktandi ühe mooli energiamuutus reaktsiooni käigus. Sarnaselt elektripotentsiaaliga võib seda suurust nimetada keemiliseks potentsiaaliks: kui kahe ruumipunkti A ja B elektripotentsiaalide vahe on võrdne tööga, mida tuleb ühiku kohta teha laengu viimiseks ühest punktist teise, siis *kahe aine* A *ja* B *keemiliste potentsiaalide vahet mõõdetakse tööga mooli kohta, mida tuleb teha aine* üle*viimiseks seisundist* A *seisundisse* B. Pangem tähele sõnastuse detaili: tööga mooli kohta, mida tuleb teha *aine* üleviimiseks. Selleks allpool tuletatav valem 4.44 sisaldab nii lähteainete kui ka saaduste kontsentratsiooni. Kõneldes terve mooli üleviimisest, ei saa üldiselt eeldada, et need kontsentratsioonid seejuures ei muutu. Seega saab keemilist potentsiaali kujutleda vaid diferentsiaalse mõõduna: arvutatakse töö mooli kohta, viies seejuures üle nii väikese koguse ainet, et lähteainete ja saaduste kontsentratsioon oluliselt ei muutu. Erandi moodustavad vaid kaks juhust – aga seejuures olulised: keemilise tasakaalu seisundis aine netovoog puudub, seega seadistunud kontsentratsioonid püsivad konstantsed, ja teiseks, metabolismiahelate statsionaarses seisundis püsib kõikide vaheproduktide kontsentratsioon konstantne, sest niipalju kui igaühte siseneb temale eelnevatest reaktsioonidest, väljub sealt samal

ajal temale järgnevate rektsioonide kaudu (joonis 4.12).

Üheksateistkümnenda sajandi keemikutele põhjustasid peavalu spontaanselt toimuvad reaktsioonid, mille käigus keskkond jahtub. Nad said aru, et keskkonna soojusenergia kandub tekkiva uue molekuli või seisundi sisemiseks, *soojuses mittenähtavaks energiaks*, kuid raske oli mõista, miks molekulid spontaanselt muunduvad kõrgema energiaga seisundisse, kuigi tavaliselt liiguvad niisugused reaktsioonid madalama energiataseme suunas. Termodünaamika areng selgitas, et molekulaarsete süsteemide keemilise muundumise suuna määrab energiataseme kõrval veel üks teine, tõenäosuse iseloomuga tegur – see on *võimalike seisundite arv ühes ja teises molekulaarses olekus*. Näiteks kui olekus A on elektronil ainult üks võimalus olla mingil energiatasemel, olekus B aga on *võrdsel energiatasemel* saadaval mitu orbitaali või molekulaarset seisundit, siis see soodustab üleminekut olekust A olekusse B. Ka tasakaaluseisundis oleks olek B asustatud suurema tõenäosusega kui olek A, kuigi mõlema oleku energiatase on võrdne. Vaadeldes süsinikühendite struktuuri muutumisi peatükkides 6–9, rõhutame sageli, et mingi struktuur „stabiliseeritakse" resonantsi teel (vt ka joonis 3.48 alajaotus 3.19). Tähendab see aga, et molekuli elektronstruktuur omab samal energiatasemel rohkem kui ühte võimalikku seisundit. Tulemuseks on reaktsiooni tasakaalu nihkumine „resonantsiga stabiliseeritud" seisundi suunas, võimaldamaks sealsel elektronil „hajuda" üle laiema ruumi – piltlikult öeldes, selle elektroni välja tihedus või „kontsentratsiooni vasturõhk" oleks nagu madalam.

Alajaotuses 4.8 saime teada, et võimalike seisundite arvu kirjeldatakse termodünaamikas mõistega *entroopia*, mis esialgu tuletati küll kui soojushulga suhe temperatuurisse, iseloomustamaks soojusenergia kvaliteeti soojusmasinates, kuid Ludwig Boltzmann üldistas selle molekulaarsüsteemide võimalike seisundite logaritmilise mõõduna (valem 4.26). Niisuguste struktuursete nähtuste põhjustatud tasakaalunihked on sarnased energeetiliste tasakaalunihetega ja neid saab tõlgendada reaktsioonis toimuva üldise energiamuutuse osana, kuigi *koos entroopiamuutusega defineeritud energiamuutusel* peab siis olema eraldi nimi. Ameerika teadlase Josiah Willard Gibbsi (1839–1903) järgi on see *Gibbsi energia* ehk eesti keeles ühe sõnaga kirjutatuna *vabaenergia*.

Analüüsime selle loogika kohaselt lihtsat keemilist reaktsiooni, kus aine A muundub aineks B. Alustame valemist 4.27, mis näitab, kuidas süsteemi suunatud tööks – antud juhul siis reaktsiooni toimumiseks – kulutatav vabaenergia G on seotud molekuli energiaga H (nimetatakse ka entalpia) ja entroopiaga S. Pangem tähele, et siinne entalpia H on seesama elektrivälja töö, mis alajaotuses 4.11 omistati transmembraansele elektriväljale E. Siin kasutatav tähis H on aga tuttavam termodünaamika valemitest. Kummagi aine mooli summaarne vabaenergia G koosneb järgmistest komponentidest

$$G = H - RT \cdot \ln W + RT \cdot \ln p_C, \qquad (4.40)$$

kus H tähistab elektronkatte energiat, teine liige on lahti kirjutatult vabaenergia entroopiakomponent ja kolmas liige on meile tuttav rõhu energia, mis vastab kontsentratsioonile C (valem 4.33). Valemi 4.26 kohaselt on entroopia dimensioon seesama mis gaaside universaalkonstandil R – džauli mooli ja kelvini kohta. Suurus RT annab siis valemi kahele parempoolsele liikmele energia dimensiooni sarnaselt rõhu energiaga, ainult et entroopia puhul skaleerib (määrab energia R-ühiku tegeliku suuruse) mitte kontsentratsioon (aine moolide arv ruumiühikus), vaid võimalike ühesuguste seisundite arv *moolides mooli kohta* – energeetiliselt samaväärsete seisundite kordsus. Seega valemis 4.40 esinev suurus W ei pruugi olla väga suur arv.

Rõhutame veel, et entroopiline komponent on üldises energias negatiivne. See tuleneb entroopia tähendusest võimalike seisundite arvuna, aga suurem arv võimalusi „tõmbavad" reaktsiooni tugevamini sellesse suunda: kui rõhuga seotud energiakomponent on reaktsiooni tõukav, siis entroopia komponent on reaktsiooni entroopia kasvu suunas tõmbav. Entroopilise komponendi negatiivne väärtus võib näiteks põhjustada ka seda, et reaktsioon liigub kõrgema entroopiaga aine suunas, kuigi energia H võib seejuures isegi kasvada.

Avaldame vabaenergia muutuse ainete A ja B jaoks matemaatiliselt, alustades sellest, et kirjutame välja üldavaldise vabaenergia G jaoks kummaski aineolekus:

$$G_A = H_A - RT\ln W_A + RT\ln p_A$$
ja
$$G_B = H_B - RT\ln W_B + RT\ln p_B. \qquad (4.41)$$

Kui aine A muundub aineks B, siis selle käigus toimub vabaenergia muutus

$$G_B - G_A = (H_B - H_A) - RT(\ln W_B - \ln W_A) + RT(\ln p_B - \ln p_A). \qquad (4.42)$$

Selle valemi võib ümber kirjutada kujule

$$\Delta G_{AB} = \Delta H_{AB} - RT\ln\frac{W_B}{W_A} + RT\ln\frac{p_B}{p_A}. \qquad (4.43)$$

Arvestades, et rõhud on võrdelised kontsentratsiooniga (valem 4.5), võib rõhkude suhte asendada kontsentratsioonide suhtega (kasutades tähiseks aine nimetust kaldkirjas):

$$\Delta G_{AB} = \Delta H_{AB} - RT\ln\frac{W_B}{W_A} + RT\ln\frac{B}{A}. \qquad (4.44)$$

Valemist 4.44 järeldub, et kui reaktsioonis osalevate ainete kontsentratsioonid A ja B hoitakse võrdsed, nii et $\ln 1 = 0$, siis on reaktsiooni vabaenergia muutus ΔG *määratud molekulisisese elektronide ja tuumade energiataseme muutusega* ΔH_{AB} *ja molekulisisese võimalike seisundite arvu muutusega* W_A *ja* W_B. Sellele vastu mõjuv rõhujõud puudub. See

energiamuutus on ära mõõdetud paljude reaktsioonide jaoks ja esitatud keemilistes teatmikes nimetuse *standardne Gibbsi vabaenergia muutus* ΔG^0 all:

$$\Delta G^0_{AB} = \Delta H_{AB} - RT\ln\frac{W_B}{W_A}, \quad (4.45)$$

võimaldades valemi 4.44 kirjutada lihtsalt

$$\Delta G_{AB} = \Delta G^0_{AB} + RT\ln\frac{B}{A}. \quad (4.46)$$

Kui reaktsioon on keerulisem, näit A + B ⇄ C + D, siis esinevad kõik neli rõhuliiget eraldi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln C + RT\ln D - RT\ln A - RT\ln B$$

ehk

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln\frac{CD}{AB}. \quad (4.47)$$

Keerukamas reaktsioonis oleme ainete tähised standardse Gibbsi vabaenergia liikme ΔG^0 juurest ära jätnud, teades, et selle väärtus on ikkagi spetsiifiline iga reaktsiooni jaoks ja tuleb katsest määrata.

Kui reageerivad ained segada ja jätta omaette, ilma et kõrvaldataks reaktsioonis tekkivaid saadusi või asendataks kaduvaid lähteaineid, siis ei hoita kontsentratsioone enam konstantsena, vaid need muutuvad nii, nagu reaktsiooni suund ja kiirus seda määravad. Keemilises isolatsioonis on reaktsiooni suund niisugune, mis muudab reaktantide kontsentratsiooniga seotud energiat vastupidiselt molekulisisesele vabaenergiale. Kui reaktsiooni käigus molekuli standardne vabaenergia väheneb, siis saaduste kontsentratsioon suureneb ja lähteainete kontsentratsioon väheneb, niikaua kuni saaduste ja lähteainete kontsentratsioonide suhtega määratud tagasitõukav jõud (energiamuutus mooli kohta) saab võrdseks molekulisisese ehk standardse vabaenergia ΔG^0 muutuse edasitõukava jõuga. Protsess jätkub kuni reaktsiooni tasakaaluseisundi saabumiseni – see on olukord, kus päri- ja vastassuunaliste reaktsioonide kiirus on võrdne. Keemiline reaktsioon on tasakaalus, kui keemilist muutust põhjustav molekulisisene standardne vabaenergia muutus tasakaalustub reaktsiooni saaduste ja selle lähteainete kontsentratsioonide erinevusele vastava rõhuenergia erinevusega.

Kui reagentide kontsentratsiooni muutumisega seotud energiat käsitada mitte kui gaasi paisumistööd (ka lahustes), vaid kui entroopia muutumisega seotud tööd $T\Delta S$ (vaata kommentaari valemi 4.29 juures), siis valemi 4.47 logaritmiline liige kujutab endast lähteainete ja produktide segunemisel toimuva *segunemisentroopia* muutumisega seotud energiat. Matemaatiliselt see tähendab, et tasakaaluseisundi lähedal reaktsioonis toimuv vabaenergia kogumuutus ΔG läheneb nullile, kui molekulisisene ja kontsentratsioonide erinevusest põhjustatud muutused on võrdsed ja vastassuunalised:

$$0 = \Delta G^0 + RT\ln\frac{CD}{AB},$$

millest $$-\Delta G^0 = RT\ln\frac{CD}{AB}$$

ehk $\Delta G^0 = RT\ln\frac{AB}{CD}$. (4.48)

Kui kahe aine A ja B muundumisel teiseks kaheks aineks C ja D on reaktsiooni saaduste C ja D molekulisisene standardne vabaenergia kokku kõrgem kui lähteainete A ja B molekulisisene standardne vabaenergia ehk $\Delta G^0 > 0$, siis on viimases võrrandis logaritm positiivne, seega on tasakaaluseisundis reaktsiooni lähteainete A ja B kontsentratsioon (nende korrutis) kõrgem kui saaduste C ja D kontsentratsioon. Kui reaktsiooni käigus molekuli sisemine vabaenergia langeb ehk $\Delta G^0 < 0$, siis on tasakaalu olukorras reaktsiooni saaduste kontsentratsioon (korrutis) kõrgem kui lähteainete kontsentratsioon.

ΔG^0 negatiivne väärtus näitab, et reaktsioon kulgeb selles suunas „allamäge". Rõhutame aga siin veel kord, et „allamäge minek" võib olla tingitud ka sellest, et entroopiline reaktsiooni „tõmbav" komponent on tugevam kui energeetiline reaktsiooni „tõukav" komponent. See tähendab, et spontaanselt võib toimuda ka endotermiline reaktsioon, mille käigus keskkonna molekulide soojusliikumise energia arvel kasvab molekuli siseenergia *H*. Meie raamatu tähelepanu on aga peamiselt ATP sünteesiga seotud biokeemilistel reaktsioonidel, sellepärast me reaktsioonide soojusefekti väga üldiselt ei analüüsi.

Keemilise tasakaalu sisu on sarnane Nernsti potentsiaaliga, kus membraani poolte vaheline kontsentratsiooni erinevus (kontsentratsioonide suhe) on energeetilises tasakaalus elektrilise potentsiaali vahega membraanil (alajaotus 4.11). Erinevus on siiski selles, et keemilises reaktsioonis on produkti ja substraadi kontsentratsiooni erinevus tasakaalus molekuli *vabaenergia muutusega* ΔG^0, milles peale elektrivälja töö esineb ka võimalike sama energiaga seisundite arv *W*. Nernsti potentsiaali arvutades eeldasime, et membraani elektriväli omab ühte ja ainsat võimalikku seisundit, seega $W = 1$ ja $\ln W = 0$.

Tuleme tagasi võrrandi 4.44 juurde ja kirjutame selle ümber tasakaaluseisundi jaoks, kus $\Delta G_{AB} = 0$:

$$0 = \Delta H_{AB} - RT\ln\frac{W_B}{W_A} + RT\ln\frac{B}{A}. \quad (4.49)$$

Kujutleme nüüd, et hakkame temperatuuri piiramatult tõstma. Logaritmiga liikmete väärtus tõuseb koos temperatuuriga, molekulisisene peamiselt elektriväljal põhinev energia ΔH_{AB} aga temperatuurist ei sõltu. Jagades võrrandi *RT*-ga läbi, läheneb $\Delta H_{AB} / RT$ nullile *T* kasvades, logaritmid aga jäävad omavahel võrdseks, nii et väga kõrgel temperatuuril jääb reaktsiooni tasakaalukonstant sõltuma ainult Gibbsi energia entroopilisest komponendist. Sel juhul määrab substraadi ja produkti kontsentratsioonide suhte ainult samaenergiliste olekuvõimaluste arv kummaski, soojusenergiast sõltuvad komponendid võrdsustuvad ülikõrgel temperatuuril:

$$\frac{W_B}{W_A} = \frac{B}{A}. \quad (4.50)$$

Praktiliselt ei pruugi küll olla võimalik reaktsiooni tasakaalu ülikõrgel temperatuuril mõõta, kuid esitades reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurisõltuvuse Arrheniuse graafikuna (alajaotus 4.14, joonis 4.8), saab vabaenergia entroopiakomponendi määrata, ekstrapoleerides sirge selle lõikumiseni ordinaatteljega (1 / RT nullväärtusel $T \rightarrow \infty$). See tähendab, et vabaenergia elektrivälja ja entroopilise komponendi suhe sõltub temperatuurist – temperatuuri tõustes kasvab entroopilise komponendi tähtsus reaktsiooni suuna määrajana.

Tihtipeale on bioenergeetilised protsessid seotud mitte molekuli sisemise elektronkonfiguratsiooni ümberkorraldusega, vaid lausa elektroni otsese ülekandega ühe molekuli kõrgema energiatasemega orbitaalilt teise molekuli madalama energiatasemega orbitaalile. Niisugustes, nn *redoksreaktsioonides* on keemilise potentsiaali ja elektrivälja side eriti selge ja seetõttu kasutatakse nendes toimuva energiahüppe iseloomustamiseks elektrilise potentsiaali ühikut volt. Tuletame meelde, et kahe punkti elektriliste potentsiaalide vahe on 1 volt, kui laengu üleviimisel ühest punktist teise tehakse tööd 1 džaul kuloni kohta. Kuna keemias on mugavam kasutada mitte laengu ühikut kulonit, vaid ainehulga ühikut mooli, siis: ühe mooli elektronide viimisel läbi potentsiaalide vahe 1 V tehakse tööd F = 96 500 J. Nii et kui reaktsioonis toimuv standardse vabaenergia muutus ΔG^0 oleks 96,5 kJ mol^{-1}, võiks öelda, et reaktsioonis osalevate ainete *standardsete redokspotentsiaalide vahe* on 1 V. Sagedasem on siiski väiksem potentsiaalide vahe, näiteks kümme korda väiksem suurus 9,65 kJ mol^{-1} tähendaks redokspotentsiaalide erinevust 0,1 V. Graafikutes, kus metabolismiahelad on esitatud molekuli energiaskaalas, võib niisiis ordinaadi ühiku 1 V asemel mõelda ühikut 96 500 J mol^{-1} või vastupidi (nt joonis 5.16).

Siiani oleme rääkinud ainult redokspotentsiaali *muutustest*, sest molekuli potentsiaaliskaala nullväärtus on veel määramata. Füüsikaliselt lugesime elektroni energia nulliks siis, kui elektron asub tuumast lõpmata kaugel. Praktilises keemias ei ole see sobiv, sest see oleks ioniseeritud aine. Keemias on kokkuleppeliselt nulliks loetud reaktsiooni $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$ redokspotentsiaal olukorras, kus pooled lähteainetest on reageerinud. Vastav seade, mille abil saab mõõta mingi teise aine redokspotentsiaali vesiniku suhtes, on *vesinikelektrood*. Kuna elektroni näol on tegemist negatiivse osakesega, siis negatiivsema redokspotentsiaaliga ainetes on elektroni energia kõrgem, mida positiivsem on aga redokspotentsiaal, seda madalam on aine keemiline vabaenergia. Näiteks vee molekuli koosseisus on valentselektronid palju tugevamini aatomituumadega seotud kui vesiniku molekulis, vastavalt on vee redokspotentsiaal umbes +0,8 V. Selles raamatus püüame vältida väljendit „kõrge või madal redokspotentsiaal", sest arvuliselt kõrgem potentsiaal tähendab madalamat energiat. Rõhutame pigem energia väärtust. Nii nagu molekulisisene *standardne* vabaenergia muutus ΔG^0 määrab reaktsioonis vabaneva või neel-

duva energia ainult *substraadi ja produkti võrdse kontsentratsiooni korral*, niisamuti on ka elektroni vahetavate molekulide *standardse* redokspotentsiaali vahega ΔE^0 määratud energia muutus õige ainult võrdse alg- ja lõppkontsentratsiooni puhul ehk siis, kui nii elektroni doonor kui ka aktseptor esinevad võrdses kontsentratsioonis – seega, *võrdsel kontsentratsioonil on mõlemad poolenisti ioniseeritud seisus*. Erineva ioniseerituse taseme korral tuleb arvestada ka logaritmi sisaldava kontsentratsiooniliikmega valemis 4.46.

Metabolismiprotsessides ei ole täielik keemiline isolatsioon võimalik, seega ei saabu täielikku tasakaalu mitte kunagi. Iga rektsiooni produkt on omakorda lähteaineks järgmisele reaktsioonile, mille tõttu ainevahetuse ahelas stabiliseerub rida rohkem või vähem tasakaaluseisundist eemal olevaid reaktsioone. Kiiresti toimivad väikese energiamuutusega reaktsioonid jõuavad läheneda tasakaaluseisundile, kuid aeglasemalt toimivad ja suure energiamuutusega reaktsioonid jäävad tasakaalust kaugele – nende substraadi ja produkti kontsentratsiooni määravad teised reaktsioonid, mitte nende endi keemiline tasakaal. Ahelas suurima energiamuutusega reaktsiooni piiratud kiirus jääbki tavaliselt määrama metabolismiahela üldist kiirust. Metabolismi statsionaarses seisundis on iga selles osaleva reaktsiooni käigus toimuv keemilise energia muutus mooli kohta määratud valemiga 4.47 vastavalt üldises voolus välja kujunevale substraatide ja produktide püsivale kontsentratsioonile.

4.13. Molekulide energia ja kiiruse Maxwelli-Boltzmanni jaotus

Siiani oleme rääkinud molekulide energiast, jättes tähelepanu alt välja asjaolu, et mingit ainehulka moodustavate molekulide energia ei ole ühesugune. Erandiks oli siiski valem 4.13 gaaside molekulaarkineetika analüüsil, kus juba ette arvestati võimalusega, et molekulide erineva kineetilise energia tõttu tuleb võtta keskväärtus nende liikumise kiiruse ruudust ehk ruutkeskmine kiirus.

Molekulide energia omavahelist tasakaalustumist analüüsis Austria füüsik Ludwig Boltzmann (1844–1906). Ta kujutles mingis ainehulgas sisalduvaid molekule nummerdatud loosipallidena, millel igaühel energia koosneb soojuses avalduvast translatoorse liikumise komponendist ja soojuses mittenähtavast sisemiste, võnke- ja pöörleva liikumise komponentidest. Eeldades, et kõigi energiakomponentide vahel toimuvad üleminekud, muutuvad soojusliikumise elastsed põrked mitte-elastseteks, mille käigus võib translatoorse liikumise hulk (impulss) kasvada või kahaneda pöörlemise ja võnkumise siseenergiaga vahetudes. Eksponentfunktsiooni sisuga tutvudes (alajaotus 2.5.3, valem 2.11) kujutlesime Boltzmanni jaotuse väljakujunemise mudelit, mille käigus molekuli translatoorse liikumise energia pidevalt koguneb mitte-elastsete põrgete käigus, kuni see võib hetkega jällegi soojuses mittenähtavateks liikumisteks tagasi kanduda. Boltzmann ise lähtus küll

teistsugusest loogikast, otsides suurima tõenäosusega välja kujunevat molekulidevahelise energiajaotuse seisundit.

Tähtsa parameetrina esines selles analüüsis kõigi molekulide summaarne energia. Energia jaotumine üksikute molekulide vahel võib põhimõtteliselt olla väga erinev: sama summa võib kokku saada, kui kõigil on võrdne energia, aga võib ka nii, et suurem osa molekule omab keskmisest madalamat energiat, puudujäägi aga tasakaalustavad vähesed väga suure energiaga molekulid. Boltzmann püstitas väga keerulise statistilise ülesande. Olles molekulid nummerdanud, küsis ta, kui palju on kombinatoorseid võimalusi mingi vabatahtlikult ette antud energiajaotuse tekkimiseks – aga ikka nii, et summaarne energia on konstantne. Olles leidnud selleks matemaatilise avaldise kombinatoorika valemitest, oli järgmine loogiline küsimus, missugune energiajaotus võib tekkida suurima tõenäosusega – see tähendab suurima kombinatsioonide võimalusega. Kasutades maksimumi otsimiseks tuletise nullväärtust võimaluste arvu näitavast avaldisest, selgus, et suurima tõenäosusega ehk spontaanselt tekib eksponentsiaalne energiajaotus – niisugune, kus *mingist energiaväärtusest kõrgemat energiat omavate molekulide suhtarv kahaneb eksponentsiaalselt valemi 4.57 kohaselt*. Et niisugusele jaotusele vastab suurim arv tekkevõimalusi, iseloomustatakse seda energiajaotust ka *maksimaalsele entroopiale vastava jaotusena* (valem 4.26).

Lähtudes Boltzmanni kasutatuga sarnasest loogikast, tuletas Šoti füüsik James Clerk Maxwell (1831–1879) *molekulide kiiruste Maxwelli jaotuse*:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} \Delta u, \qquad (4.51)$$

kus Δn / n tähendab niisuguste molekulide suhtelist osa, mille kiiruse võib leida vahemikus Δu väärtuse u ümber. Valem 4.51 ei sisalda temperatuuri, järelikult u on kiiruse suhteline mõõt mingi teise kiiruse suhtes, mis ise on temperatuurist sõltuv. Tõepoolest, u on kiiruse suhe *kõige tõenäosemasse kiirusesse*:

$$u = \frac{v}{v_t}, \qquad (4.52)$$

kus v_t on tõenäoseim (jaotusfunktsiooni maksimumile vastav) kiirus, mis avaldub järgmiselt:

$$v_t = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad \text{ehk} \quad \frac{Mv_t^2}{2} = RT, \qquad (4.53)$$

kus M on molekulmass (gramm-molekuli mass kilogrammides!).

Valemi 4.53 kohaselt *RT on molekuli tõenäoseim energia*. Tuletagem meelde, et kolmemõõtmelises ruumis liikuvate molekulide *keskmine energia* on $3RT$ / 2, millest tulenevalt ka ruutkeskmine kiirus on suurem tõenäoseimast kiirusest. Tõenäoseim, aritmeetiline keskmine ja ruut-keskmine kiirus on omavahel järgmistes suhetes:

$$\overline{v} = 1{,}135 v_t ; \quad \sqrt{\overline{v^2}} = 1{,}227 v_t. \qquad (4.54)$$

Absoluutkiiruse järgi avaldatuna on molekulide kiiruste Maxwelli jaotus järgmine:

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}. \quad (4.55)$$

Et leida molekulide suhteline arv dn / n, mille kiirus asub vahemikus v kuni $v + dv$, tuleb arvutada avaldis

$$\frac{dn}{n} = f(v)dv. \quad (4.56)$$

Maxwelli jaotuse $f(v)$ graafik on esitatud joonisel 4.7. Selle x-teljel on molekulide kiirus m s^{-1}, y-telg aga omab dimensiooni

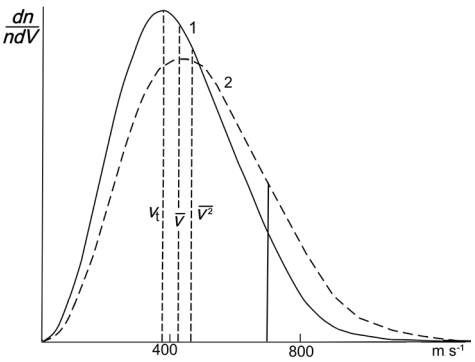
$$\frac{dn}{ndv}.$$

See dimensioon võimaldab leida molekulide suhtarvu, mille kiirused asuvad vahemikus v kuni $v + dv$, kui *tulba suhtelise pindala, mille laius on dv ja kõrgus f(v)*. Sellele vastavalt on mõistlik ainult küsimus, kui suur osa molekulidest omab kiirust *mingis vahemikus*, näiteks 400–410 m s^{-1}. Ebamõistlik on küsimus, kui suur osa molekulidest omab kiirust täpselt 400 m s^{-1}, sest vastus sellele on: niisuguseid molekule ei ole. Sellega sarnased on kõik statistilised jaotusfunktsioonid, näiteks kvantide jaotus lainepikkuse järgi ehk kiirguse spekter. Ka need näitavad tulba $d\lambda$ suhtelise pindala kaudu, kui suur osa kvante omab lainepikkust vahemikus λ kuni $\lambda + d\lambda$.

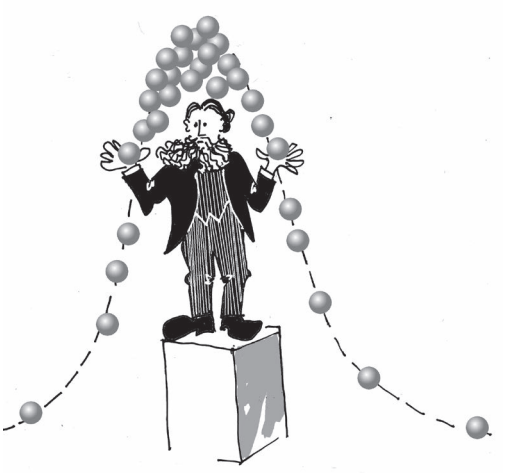
Kõige tõenäosem on kiiruste vahemik, mille kohal asub jaotusfunktsiooni maksimum. Vaadates Maxwelli jaotuse kuju, torkab silma, et osa molekulide kiirus on väiksem kõige tõenäosemast kiirusest. Matemaatiliselt põhjustab funktsiooni kasvu väikeste kiiruste juures liige v^2 valemis 4.55. Osa molekulide kiirus ületab kõige tõenäosemat kiirust. Joonisel v_t-st paremale ja vasemale jäävaid pindalasid hinnates on neid molekule rohkem, mille kiirus on v_t-st suurem. Sedasama näitab ka see, et aritmeetiline keskmine kiirus on suurem kui v_t. Ruutkeskmine kiirus on veelgi suurem kui aritmeetiline keskmine. Mida suurem on nõutav kiiruse väärtus, seda vähem on molekule, mille kiirus on sellele lähedal. Matemaatiliselt põhjustab jaotusfunktsiooni languse suurte v väärtuste korral tegur

$$e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

valemis 4.55, mis kahaneb kiiremini kui eksponendi ees olev kordaja v^2 kasvab. Siiski on olemas molekule, mille kiirus on kahekordne ja isegi kolmekordne tõenäoseim kiirus (vastavalt 800 ja 1200 m s^{-1}



Joonis 4.7. Molekulide kiiruste Maxwelli jaotus temperatuuridel 0 (kõver 1) ja 100 °C (kõver 2). Jaotusfunktsiooni alune pindala kujutab kõiki molekule, joone kaugus x-teljest näitab, missugustes kiiruse vahemikes on molekule tihedamini. v_t tähistab kõige tõenäosema kiiruse piirkonda, $\bar{v}$ keskmise kiiruse piirkonda, $\sqrt{\bar{v}^2}$ ruutkeskmise kiiruse piirkonda.



Maxwelli jaotuse kuju.

lähedal). Kuna energia on võrdeline kiiruse ruuduga, siis vastavad energiad ületavad keskmist juba nelja ja üheksakordselt.

4.14. Keemilise reaktsiooni kiirus ja tasakaal: Boltzmanni tegur

Keemiliste reaktsioonide toimumisvõime hindamiseks on oluline, kui palju on keskkonnas molekule, mille *energia ületab mingi vajaliku piiri*, mis on määratud kui reaktsiooni *aktivatsioonienergia* – see on energiabarjäär, mis tuleb ületada, et aatomite vahel tekiksid või muutuksid keemilised sidemed. Molekulide suhteline arv, mille energia ületab piiri E, avaldub Maxwelli-Boltzmanni jaotusest üsna lihtsalt:

$$\frac{n_E}{n} = e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (4.57)$$

See avaldis on tuntud *Boltzmanni teguri* nime all ja näitab, kui suur osa molekulidest on võimeline mingiks keemiliseks reaktsiooniks. Nagu näha, on molekulide energia võrdlusmõõduks RT, *tõenäoseim soojusliikumise energia* (valem 4.53, toatemperatuuril 2,436 kJ mol^{-1}). Suurused $e^{-1} = 0{,}36$, $e^{-2} = 0{,}135$, $e^{-3} = 0{,}050$, $e^{-4} = 0{,}018$, $e^{-5} = 0{,}0067$ näitavad molekulide suhtarvu, mille energia ületab RT vastavalt 1, 2, 3, 4 ja 5 korda (rea esimene arv e^{-1} näitab molekulide suhtarvu, mille energia on suurem kui keskmine). Pangem tähele, et suurem osa molekule omavad energiat alla keskmise, keskmist väärtust suurendavad aga vähesed molekulid, millel on eriti suur energia. Keemilise reaktsiooni *aktivatsioonienergia* võib ulatuda kümnetesse kilodžaulidesse mooli kohta. Näiteks aktivatsioonienergiat 50 kJ mol^{-1} suudab toatemperatuuril ületada vaid

$$e^{-\frac{50}{2{,}436}} = 1{,}22 \cdot 10^{-9}$$

osa kõigist molekulidest.

On arvutatud, et 1 mM kontsentratsiooni juures kohtuvad reageerivate substraatide molekulid umbes 10^8 korda sekundis. Kui aga reaktsiooni aktivatsioonienergia ületab 50 kJ mol, mis on üsna tavaline biokeemiliste reaktsioonide puhul, siis saavad reaktsiooni astuda ainult $10^8 \cdot 1{,}22 \cdot 10^{-9} = 0{,}12$ molekuli sekundis – reaktsioon ei saagi praktiliselt toimuda. Sellest järeldub, et Elu eksisteerimiseks on hädavajalik reaktsioonide aktivatsioonibarjääri alandamine. See ongi katalüüsi olemus: *biokeemilisi reaktsioone katalüüsivad ensüümid ei muuda reaktsiooni kulgemise energeetilist lõppefekti (alg- ja*

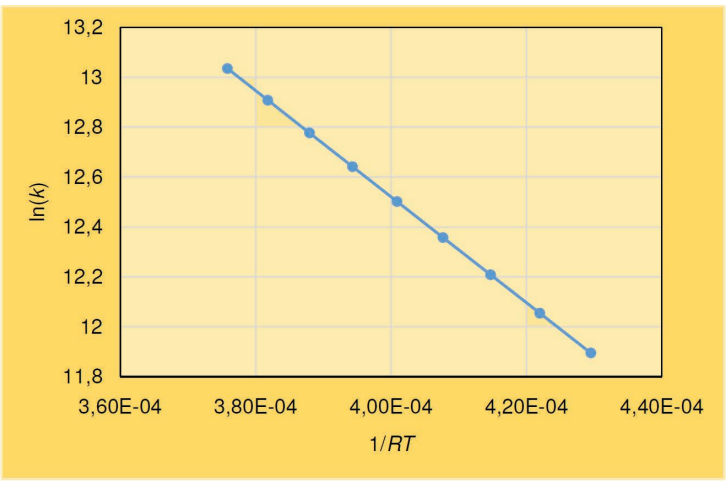
lõppseisundite energiate vahet), küll aga langetavad oluliselt vahepealset energiabarjääri, aktivatsioonienergiat.

Reaktsiooni kiiruse määrab just nimelt nende põrkuvate molekulide arv, mille energia ületab aktivatsioonibarjääri E_a. Kuna nüüd on meil ka avaldis kiirete molekulide suhtarvu kohta olemas, võime kirjutada üldvalemi reaktsiooni kiiruskonstandi jaoks:

$$k = Z\frac{\bar{\nu}}{\lambda}e^{-\frac{E_a}{RT}}, \qquad (4.58)$$

kus keskmise kiiruse suhe põrgete vahelise vaba tee pikkusesse λ annab ajaühikus toimuvate põrgete arvu. Selles valemis on siiski kaks raskesti määratavat tegurit: keskmine vaba tee pikkus λ ja kujutegur Z. Vaba tee pikkus oleks gaasides hästi määratav, aga lahustes tuleb eeldada, et põrked lahustiga ei tule arvesse: liikumise tegelik siksakilisus ei muuda kohtumise tõenäosust partnersubstraadiga. Kujutegur Z on ühest väiksem tõenäosus, mis elimineerib need põrked, milles molekulide omavaheline asend ei võimalda reaktsioonil toimuda. Jättes need kaks suurust esialgu kõrvale, analüüsime molekulide energiaga seotud tegureid.

Pangem tähele, et molekuli kineetiline energia (temperatuur) tuleb reaktsiooni kiiruskonstanti sisse kahel viisil: ühelt poolt RT kasv suurendab kiirete molekulide suhtarvu, teiselt poolt aga suurendab temperatuuri tõus ka põrgete sagedust, sest keskmine kiirus $\bar{\nu}$ on võrdeline ruutjuurega kineetilisest energiast, seega ka temperatuurist (valemid 4.53 ja 4.54). See viimane annab siiski suhteliselt väikese efekti ja peamine on eksponentsiaalne tegur. Seetõttu esitatakse keemiliste reaktsioonide temperatuuri-



Joonis 4.8. Arrheniuse graafik on reaktsioonikiiruse temperatuurisõltuvuse levinuim esitusviis. Selle *y*-teljel on naturaallogaritm reaktsiooni kiirusest, *x*-teljel aga temperatuuri pöördväärtus 1 / *RT*. Selles teljestikus on sõltuvus lähedane sirgele, mille tõus on aktivatsioonienergia (selle negatiivne väärtus).

sõltuvuste uurimisel need tavaliselt *Arrheniuse graafikuna* (Rootsi füüsik ja keemik Svante August Arrhenius, 1859–1927), milles *y*-teljel on loomulik logaritm reaktsiooni kiirusest ja *x*-teljel suurus 1 / *RT* (valem 4.59 ja joonis 4.8):

$$\ln k = \ln\frac{Z\nu}{\lambda} - \frac{E_a}{RT}. \qquad (4.59)$$

Lugedes kiiruse ν temperatuurist vähesõltuvaks, on selle valemi graafikuks sirgjoon tõusuga $-E_a$. Selle joone tõusu mõõtmine on levinuim viis reaktsiooni aktivatsioonienergia eksperimentaalseks määramiseks.

Reaktsiooni kiiruskonstantide kaudu saab avaldada ka reaktsiooni tasakaalutingimused. *Keemiline tasakaal on olukord, kus reaktsiooni kiirus edasi- ja tagasisuunas on võrdne.* Olgu meil lihtne juhtum, kus kaks molekuli põrkuvad, mille käigus üks neist muudab oma elektronkonfiguratsiooni, muundudes teiseks aineks, A ⇆ B, seejuures hüpates kõrgemale või kukkudes madalamale energiatasemele. Olgu molekulide energiatase vastavalt E_A ja E_B, aktivatsioonibarjäär põrkel aga E_a. Reaktsiooni kiirus otsesuunas on siis

$$V = A \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}}$$

ja tagasisuunas

$$V_{-} = B \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}}. \qquad (4.60)$$

Siin Z' tähistab kogu eksponendi ees seisvat tegurit reaktsiooni kiiruskonstandi valemis 4.58, *A* ja *B* aga vastavate ainete A ja B molaarset kontsentratsiooni. Tasakaalu puhul on otse- ja pöördreaktsiooni kiirus võrdne:

$$A \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} = B \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}} \qquad (4.61)$$

ehk

$$A \cdot e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} = B \cdot e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}}, \qquad (4.62)$$

sest kujutegurist ja põrkesagedusest tulenevad mõjurid võib mõlemas suunas võrdseks lugeda. Selle valemi võime kirjutada ka kujul

$$\frac{A}{B} = \frac{e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}}}{e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}}}, = e^{\frac{-E_a + E_B}{RT} + \frac{E_a - E_A}{RT}} = e^{\frac{E_B - E_A}{RT}}, \qquad (4.63)$$

millest nähtub, et reaktsiooni tasakaal ei sõltu aktivatsioonienergiast: viimane määrab reaktsiooni kiiruse, seega tasakaalu saabumise kiiruse. Logaritmides mõlemad pooled ja viies *RT* logaritmi ette, saame:

$$E_B - E_A = RT\ln\frac{A}{B}, \qquad (4.64)$$

kus vahe $E_B - E_A = \Delta E$ tähistab reaktsiooniga kaasnevat molekulisisest energiahüpet.

Boltzmanni tegurit kasutades tuletatud seos 4.64 väljendab keemilises tasakaalus olevate ainete molekulide arvu (kontsentratsioonide) suhet. Kui reaktsioonis muundub molekuli A siseenergia osaliselt soojusenergiaks (energiat vabaneb, $E_B < E_A$), siis on seisundis B molekule rohkem kui seisundis A, kusjuures tasakaalus olevate molekulide arvude (kontsentratsioonide) *suhe* kasvab eksponentsiaalselt, kui energiate

vahe kasvab lineaarselt. Kui reaktsioonis muundub soojusenergia molekuli B siseenergiaks, siis on ΔE positiivne, mistõttu seisundis B on vähem molekule kui seisundis A. Kui $E_A = E_B$ ehk $\Delta E = 0$, siis on molekulide arv seisundites A ja B võrdne. Kui tegu on mitme aine vahelise reaktsiooniga A + B ⇆ C + D, siis esinevad logaritmitavas murrus *reaktsiooni lähteainete kontsentratsioonide korrutised lugejas ja saaduste kontsentratsioonide korrutised nimetajas*.

$$E_{CD} - E_{AB} = \Delta E = RT\ln\frac{A\cdot B}{C\cdot D}, \qquad (4.65)$$

kus ΔE tähistab nüüd produktide ja substraatide summaarset energiamuutust. Pöördsuunas väljendatuna on valemis 4.65 logaritmitav suhe tuntud kui keemilise reaktsiooni tasakaalukonstant K_e:

$$E_{AB} - E_{CD} = -\Delta E = RT\ln\frac{C\cdot D}{A\cdot B} = RT\ln K_e. \qquad (4.66)$$

Valemi 4.65 tuletamisel taandus aktivatsioonienergia välja. See tähendab, et *reaktsiooni tasakaal sõltub ainult selle* lähteainete ja saaduste molekulaarse energia tasemest *ega* sõltu aktivatsioonibarjääri *kõrgusest*. Küll aga sõltub aktivatsioonibarjääri kõrgusest see, kui kiiresti reaktsioon saavutab tasakaaluseisundi. Näiteks H_2 ja O_2 segu võib toatemperatuuril eksisteerida kaua ja vett praktiliselt ei teki. See tähendab, et kuigi reaktsiooni tasakaal on tugevasti nihutatud vee tekkimise suunas, on aktivatsioonibarjäär sedavõrd kõrge, et reaktsiooni praktiliselt ei toimu. Alles kuumutamine või siis plaatinapinna (katalüsaatori) lisamine võimaldab reaktsiooni alustada madalal temperatuuril. Edasi, kui reaktsioonist vabaneva energia tõttu temperatuur tõuseb, kiireneb reaktsioon plahvatuslikult. Enamik bioloogilisi reaktsioone omavadki kõrget aktivatsioonibarjääri ja vabalt lahuses ei toimu, *olles ensüümide kindla kontrolli all*. Ensüümid alandavad reaktsiooni aktivatsioonibarjääri (nii nagu teisedki keemilised katalüsaatorid) ja võimaldavad reaktsioonidel toimuda ka madalal temperatuuril. Kordame veel, et *ensüümid küll suurendavad reaktsioonide kiirust, kuid ei muuda nende tasakaaluseisundit*.

Tulles tagasi valemi 4.66 juurde näeme, et temperatuuri tõus suurendab logaritmi ees olevat kordajat, järelikult ainete CD ja AB kontsentratsioonide suhe peab siis vähenema ja molekulide hulk seisundites A ja B vastavalt suureneb. Temperatuuri lähenedes lõpmatusele peab logaritm lähenema nullile ehk tasakaalus olevate ainete kontsentratsioon võrdsustub ülikõrgel temperatuuril. Alajaotuses 4.12 jõudsime *Gibbsi vabaenergia muutusest* lähtudes reaktsiooni tasakaalu valemini, milles entroopiline komponent ei sõltu temperatuurist: kui ühe ja sellesama energiaväärtusega seisundeid on palju, siis molekuli olemine mõnes nendest on suurema tõenäosusega kui siis, kui neid seisundeid on ainult üks – ja seda sõltumata temperatuurist (valem 4.50).

See, et Boltzmanni tegurist tuletatud tasakaalutegur läheneb tempera-

tuuri tõustes väärtusele 1, tähendab, et Boltzmanni teguris kasutatav energia E arvestab ainult niisuguste molekulisiseste energiakomponentidega, mis võivad pöörduvalt muunduda translatoorseks liikumiseks ehk soojusenergiaks. Seda märkisime ka alajaotuse 4.13 sissejuhatavas osas, et valemi tuletamisel kasutatud mõiste summaarne energia jaguneb suuruse järgi lahtriteks energiaastmel i, milles igaühes võib olla erinev arv molekule. Kuigi see tähendab ühelt poolt seda i-ndat energiaastet omavate molekulaarseisundite arvu – ehk entroopiat – esindab see samal ajal ikkagi i-nda energiaväärtuse kaalu üldises energiajaotuses. Seega molaarse energia tähis E (või molekuli kohta e_i), mida sageli kasutatakse Boltzmanni jaotuse kirjeldamisel ja mida kasutasime ka selles alajaotuses, tähistab energiat, mis võib *tasakaaluliselt muunduda kineetilise (soojuslik) ja potentsiaalse (molekulisisene elektriväli) vormi vahel*.

Üheks omapärasemaks näiteks on Maa atmosfäär, kus maapinna lähedal gaasile üle kanduv soojusenergia transformeerub kõrgusega kasvavaks potentsiaalseks energiaks koos gaasi samaaegse jahtumisega – kineetilise energia vähenemisega (alajaotus 4.3). Maa atmosfääris kannab energiat selle *potentsiaalse energia kujul* molekulisisese elektrivälja asemel Maa gravitatsiooniväli. Boltzmanni tegur aitab mõista ka faasiüleminekuid, millega kaasneb molekulidevaheliste sidemete katkemine – nagu näiteks vedeliku pindkihi moodustumine ja sealt molekulide väljahüppamine auruna (alajaotus 4.9), aga ka ioonide kandumist läbi energiseeritud rakumembraani (alajaotus 4.11). Ilmekalt selgitab Boltzmanni tegur ka endotermilisi reaktsioone, mille käigus toimub keskkonna jahtumine, sest sealt lahkuvad just kõige kuumemad, kõige kiiremini liikuvad molekulid. Muidugi toimub seesama ka eksotermilises reaktsioonis, kuid tähtis on, et endotermilises reaktsioonis lahkunud molekulid jahtuvad maha, kuna nende kineetiline energia muundub potentsiaalseks siseenergiaks, eksotermilises reaktsioonis aga need molekulid kiirenevad veelgi, sest nende potentsiaalne siseenergia muundub soojusliikumiseks.

4.15. Ebasümmeetrilised reaktsioonid. Rõhuenergia tähendus ATP sünteesil

Valemis 4.47 logaritmitav avaldis AB / CD sisaldab mõõdetavaid kontsentratsioone, mille arvuline väärtus on määratud mõõtühikuga. Kui reaktsiooni käigus üldine molekulide arv ei muutu – nii nagu võrrandite 4.46 ja 4.47 näites – siis niisugune avaldis on dimensioonitu, seega sõltumatu kontsentratsioonide mõõtühikust. Sagedased on aga reaktsioonid, mille käigus molekulid ühinevad või lagunevad, seega murrujoone peal ja all esineb erinev arv tegureid. Ajalooliselt jõudsid keemilise tasakaalu mõistmiseni norralased Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) ja Peter Waage (1833–1900), kes lasid reageerida gaasilisi aineid

$$2\ SO_2 + O_2 \leftrightarrows 2\ SO_3$$

ning võrdlesid substraatide ja produktide *partsiaalrõhku P*. Nad leidsid, et suhtarv

$$K = \frac{(P_{SO3})^2}{(P_{SO2})^2 P_{O2}} \qquad (4.67)$$

osutus konstantseks reaktantide mitmesuguste osarõhkude juures, kuid sõltus sellest, mis ühikutes partsiaalrõhku mõõdeti: näiteks baarides mõõtes K = 0,041. Sõltuvus mõõtühikust tuli sellest, et lugejas esineb rõhu mõõt ruudus, nimetajas aga kuubis.

Nii jääbki mittesümmeetrilistes reaktsioonides, milles molekulide arv muutub, reaktsiooni tasakaalukonstant K ehk reaktsioonikomponentide rõhu energiat väljendav liige sõltuma sellest, kuidas molekulide arvu loetakse – see sõltub rõhu või kontsentratsiooni mõõtühikust. Nagu nägime alajaotuses 4.10, on keemikutel tulnud rõhuenergia mõõtmisel logaritmitava arvu ühikväärtus – see, millele vastab energia nullväärtus – kokku leppida. Gaasiliste ainete jaoks valiti ühikuks 1 baar = 100 000 Pa, lahustes toimuvate reaktsioonide jaoks aga kasutatakse mõõduna kontsentratsiooni ühikut molaarsus M = 1 mool liitris, mis gaasi rõhku ümberarvutatuna oleks 2434 kPa = 24,34 baari toatemperatuuril ehk 2271 kPa = 22,71 baari normaaltemperatuuril 273,16 K (vt valem 4.4).

Bioenergeetikas on üheks tähtsamaks sünteesi reaktsioon, milles kahe fosfaadijäägiga adenosiindifosfaadile ADP lisatakse kolmas fosfaat, moodustades adenosiintrifosfaadi ATP:

$$ADP^{3-} + P_i^{2-} + H^+ \leftrightarrows ATP^{4-} + H_2O.$$

Pöörame kõigepealt tähelepanu sellele, et põhiliste reaktantide ADP, P_i ja ATP kõrval osalevad reaktsioonis ka prootonid ja vee molekulid. Viimased kaks komponenti jäetakse reaktsioone analüüsides väga sageli välja kirjutamata jällegi kokkuleppe alusel. Ülalkirjutatud ioonne tasakaal domineerib keskkonna pH = 7 lähedal, kuid happe dissotsiatsiooniaste muutub keskkonna pH muutudes. Biokeemias on kokku lepitud esitada molekulaarsed ja rõhuenergiad pH = 7 (H^+ kontsentratsioon 0,1 μM) juures, kuigi üldreegli kohaselt peaks ka selle reaktandi kontsentratsiooni ühik olema 1 M, mis tähendab pH = 0 – nii nagu üldkeemias ka tehakse. Vee kontsentratsioon on alati lähedal 55,5 molaarsele, nii et selle võib lugeda samuti konstandiks. Niisugused konstantsed rõhuliikmed ühendatakse tabelites esitatavates arvudes molekulisisese energiamuutusega ΔG^0, nii et muutlikeks jäävad vaid peamised substraadid ja produktid. Reaktsioonis ADP + $P_i \leftrightarrows$ ATP muunduv energia mooli kohta on siis

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln ADP + RT\ln P_i - RT\ln ATP, \qquad (4.68)$$

kus reaktsiooni edasi viivad rõhuliikmed on plussmärgiga, vastu tegutsev liige aga miinusmärgiga (kaldkirjas on ADP, P_i ja ATP kontsentratsioonid).

Selle võrrandi võib esitada kujul

$$\Delta G = (\Delta G^0 + RT\ln P_i) + RT\ln \frac{ADP}{ATP}, \qquad (4.69)$$

mis selgitab, et eraldiseisvat rõhuliiget võib tõlgendada liitununa molekulaarse energiaga, kuigi viimane muutuks siis sõltuvaks reaktsiooni toimumise tingimustest, antud juhul P_i kontsentratsioonist. Tabelites esitatav $\Delta G^0 = -30{,}5$ kJ mol^{-1} tähendab energiat, mis tuleb kulutada ühe mooli ATP sünteesiks standardtingimustes, kus kõigi reagentide kontsentratsioon, sealhulgas ka $P_i = 1$ M (aga H^+ kontsentratsioon on 10^{-7} M ja H_2O kontsentratsioon 55,5 M). Kui seesama reaktsioon toimuks $P_i = 1$ mM juures, siis $RT\ln 0{,}001 = -16{,}8$ kJ mol^{-1} liituks ΔG^0 juurde, andes kokku $\Delta G^0 = -47{,}3$ kJ mol^{-1}. Mida madalam on fosfaadi kontsentratsioon, seda rohkem energiat kulub selle kontsentreerimiseks ja liitmiseks ADP-le.

Võrrandi 4.69 saab viia kujule

$$\ln\frac{ADP}{ATP} = \frac{\Delta G - \Delta G^0}{RT} - \ln P_i,$$

millest edasi

$$\frac{ATP}{ADP \cdot P_i} = \exp\frac{\Delta G^0 - \Delta G}{RT}. \qquad (4.70)$$

Kui $\Delta G = 0$, see tähendab reaktsioon on tasakaalus, siis

$$\frac{ATP}{ADP} = P_i \cdot e^{-\frac{30{,}5}{2{,}436}} = P_i \cdot 3{,}65 \cdot 10^{-6},$$

mis isegi $P_i = 1$ M puhul oleks kaduvväike suurus – reaktsiooni tasakaal on tugevasti nihkes ATP hüdrolüüsi suunas.

Loodus on aga ATP sünteesi korraldanud nii, et membraani Nernsti energia – mis koosneb (prootoni) kontsentratsioonide (rõhkude) suhte komponendist ja elektripotentsiaalide vahe komponendist (lõik 4.11) – töötab vastu ATP hüdrolüüsi energiale ΔG^0 võrrandis 4.70. Kui näiteks õnnestuks membraanil genereerida vastupotentsiaal ΔG, mis võrdub ATP hüdrolüüsi energiaga ΔG^0, siis $ATP / ADP = 1$ juhul, kui $P_i = 1$ M. Kuna P_i kontsentratsioon on pigem millimolaarne, peaks membraani vastupotentsiaal kasvama kuni 47,3 kJ mol^{-1} ehk peaaegu pool volti. Et membraan ei kannata nii kõrget potentsiaalivahet, siis on selge, et ATP sünteesi energeetikat ei saanud loodus põhimõtteliselt üles ehitada üks mool ATPd mooli membraani läbiva H^+ vastu, vaid reaktsioonimehhanism tuli konstrueerida võimelisena *kasutama mitme prootoni koguenergiat ühe ATP sünteesiks*. Kui kasutatav on näiteks kolme prootoni energia, peab ühe energia ulatuma vähemalt 16 kJ mol^{-1}, nelja prootoni puhul oleks vajalik vähemalt 12 kJ mol^{-1} – need on täiesti reaalsed membraani energiseerituse väärtused. Üldine avaldis ATP / ADP suhte arvutamiseks on siis

$$\frac{ATP}{ADP \cdot P_i} = \exp\frac{-30500 + \Delta G}{RT},$$

kus

$$\Delta G = n\left(RT\ln\frac{H_i}{H_o} + F\Delta E\right). \qquad (4.71)$$

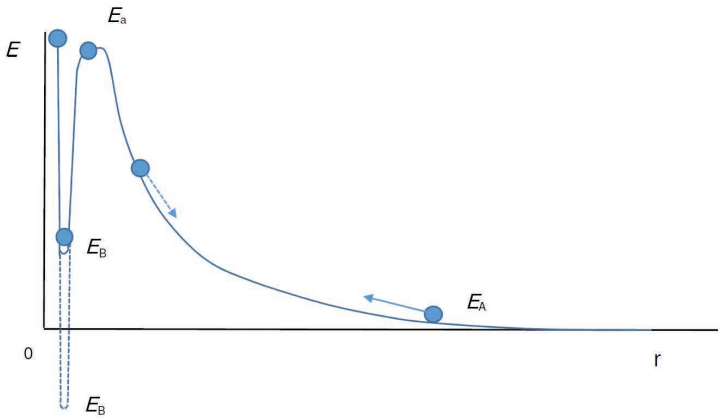
Reaktsiooni käigus toimuva tegeliku energiamuutuse tähis on ΔG, samal ajal kui vesinikioonide kontsentratsioon on tähistatud H_i ühel ja H_o teisel pool membraani. Konstantide tüüpilised väärtused on $n = 3$ või 4, $H_i / H_o = 10$ kuni 100 ja $\Delta E = 0{,}05$ kuni 0,15 V. Võttes

näiteks $H_i / H_o = 100$, $\Delta E = 0{,}1$ V ja $n = 4$, saame $\Delta H = 4 \cdot 20{,}87$ ja *ATP* / *ADP* suhe tuleks üüratu 13 miljonit, kui $P_i = 5$ mM, kuid seesama suhe oleks ainult 1,8, kui $\Delta E = 0{,}01$ V ja $P_i = 1$ mM, nii nagu see on kloroplastis. Mitokondri membraanil $\Delta E = 0{,}14$ V, kuid $H_i / H_o = 1$ ja $P_i = 5$ mM – seal saame *ATP* / *ADP* = 3 isegi siis, kui $n = 3$. Erinevused tingimustes kajastuvad sellele vastavalt ka ATP süntaasi ehituses, piirdudes väiksema prootonivajadusega mitokondris, kus P_i on kättesaadavam ja membraani potentsiaal on kõrgem. Niimoodi arvutatud *ATP* / *ADP* suhe on siiski tasakaaluline – see oleks nii suur siis, kui rakk ATP-d ei tarbiks. Tarbimise korral see suhe väheneb kiiresti, mis tähendab, et normaalse metabolismi tagamiseks peab ATP sünteesil olema energia tagavara.

4.16. Keemilise sideme energia

ATP „energiarikkuse" mõistmiseks tuletame meelde keemilise (kovalentse) sideme olemuse. Kovalentne side on niisugune elektronide paigutus kahe aatomi vahel, kus kaks vastupidiste spinnidega elektroni tiirlevad (lainetavad) korraga ümber kahe tuuma. Kvantmehaaniliselt tekib tuumasid koos hoidev tõmbejõud sellest, et elektroni lainefunktsioon on kõige tihedam kahe tuuma vahelises alas, tekitades + – – + süsteemi. Planetaarse mudeli kohaselt võib ette kujutada, et kaks elektroni tiirlevad *sünkroniseeritult*, läbides aatomituumade vahelist ala mõlemad korraga (neid seob omavahel vastupidine spinn). Kui elektronid on kokku seotud, ei saa ka neile vastavad tuumad teineteisest kaugele liikuda.

Vaatleme energia muutumist kahe reageeriva molekuli lähenemisel, mis lõpuks seonduvad suuremaks molekuliks (joonis 4.9). Kuni kaks molekuli asuvad teineteisest kaugel, võib nende omavahelise mõju *potentsiaalse energia* lugeda nulliks (mõju ei ole), molekulide kineetiline energia on aga siis maksimaalne – määratud soojusliikumise kiirusega. Molekulide teineteisele lähenedes hakkab tunda andma kõigepealt väike van der Waalsi tõmbejõud, kuid üsna kohe ületab selle elektronkatete väliste elektronide omavaheline tõukumine. Seda tõukejõudu inertsi mõjul ületades potentsiaalne energia kasvab positiivseks, kineetiline energia aga vastavalt kahaneb, kiirus väheneb. Enamik põrkeid lõpeb sellega, et mingil vahekaugusel kiirus langeb nullini ja lähenemine pöördub eemaldumiseks – tegu on elastse põrkega. Kui aga algkiirus juhtus olema küllalt suur, võivad elektronid üksteisele nii lähedale jõuda (potentsiaalne energia saavutab nii kõrge maksimumi), et kummagi reagendi antiparalleelsete spinnidega väliselektronid paarduvad, moodustades kovalentse sideme, nii et viimase poolt põhjustatud tõmbejõud hakkab domineerima ülejäänud elektronide omavahelist tõukejõudu ületades. See tähendab, et kovalentse sideme tõmbejõu mõjusfääris hakkab potentsiaalne energia uuesti kahanema, kineetiline seevastu aga suurenema. Molekulide mingi oma-



Joonis 4.9. Potentsiaalse energia muutumine reageerivate molekulide kokkupõrkel. Üks molekul asub telgede alguspunktis, teine läheneb sellele kaugemalt suure kineetilise energiaga, kuid potentsiaalse energiaga E_A, mille loeme alguses nulliks. Molekulide lähenedes elektronid tõukuvad ja kineetiline energia muundub potentsiaalseks. Kui viimane ületab aktivatsioonibarjääri E_a, tekib kovalentne side ja tõukumine asendub tõmbumisega. Pärast osa energia eemaldamist tekib tasakaaluasend, milles moodustunud saaduse molekuli energia E_B võib olla kõrgem või madalam kui E_A. Kui arvestada veel väikest van der Waalsi tõmbejõudu, siis molekulide lähenedes potentsiaalne energia kõigepealt veidi langeb, enne kui elektronide tõukudes tõusma hakkab.

vahelise kauguse puhul saabub potentsiaalse energia miinimum, aga loomulikult ka kineetilise energia maksimum. Molekulide edasisel hooga lähenemisel muutub elektronide omavaheline tõukejõud nii tugevaks, et see pidurdab lähenevad molekulid, tekitades uue potentsiaalse energia maksimumi ja kineetilise energia miinimumi. *Kui seotud seisundis molekulipaar energiast ei vabane, siis stabiilset kompleksi ei moodustu,* vaid lähenemine pöördub ikkagi elastseks põrkeks. Energia jäävuse seaduse kohaselt oleks protsessi lõppseis sama mis algseis, ainult vastupidise kiiruse suunaga: molekulid eemalduksid teineteisest pärast põrkumist. Niisamasugust pilti kirjeldasime juba kahe kosmilise keha liikumisel gravitatsiooniväljas, mis teineteise lähedale stabiliseeruda ei saanud ilma liigsest energiast vabanemata (alajaotus 3.9).

Kovalentselt seotud seisundis saab molekulipaar energiat ära anda kas põrkudes naabermolekuliga, kvanti kiirates või kandes energia üle moodustunud molekuli liikumise energiaks – soojuseks. Niimoodi stabiliseerub kovalentselt seotud molekulide energia miinimumi seisund. Pangem tähele, et ülearune energia muundub just uue molekuli kui terviku energiaks. Energia kvantülekanne vabadusastmete vahel on keemilise reaktsiooni mehhanismi võtmekoht. Kui see on õnnestunud, siis reageerinud molekulid on oma kineetilise energia abil ületanud *aktivatsioonienergia barjääri* ja moodustanud uue stabiilse molekuli. Uus energia

miinimum, mis vastab moodustunud molekuli olekule, võib olla kas kõrgem või madalam kui partnermolekulide esialgne potentsiaalse energia nivoo (mille lugesime küll nulliks) – see sõltub molekule siduva jõu tugevusest. Molekulide moodustumisel aatomitest on lõppnivoo siiski enamasti madalamal kui algnivoo, sest aatomid seotakse kokku tugeva tõmbejõuga. Kord juba tõime näiteks vesiniku ja hapniku molekulide ühinemise veeks, kus aktivatsioonienergia oli nii kõrge, et toatemperatuuril reaktsioon ei toimunudki. Kui aga kõrgel temperatuuril reaktsioon siiski toimus, siis tekkinud veeaur oli väga kuum, olles muundanud suure hulga O–H seostes vabanenud energiat molekulide translatoorseks liikumiseks.

ATP aga moodustub tavalisest tugevamat reagentidevahelist tõukejõudu ületades, tema seose energia lõppnivoo on 30,5 kJ mol^{-1} kõrgemal kui ADP ja P_i esialgne tase. See energia tuleb reaktsiooni käigus juurde anda. Ülal aga nägime, et ATP puhul nõutav energialisa on nii suur, et seda ületavaid molekule on Boltzmanni jaotuse järgi äärmiselt vähe – sellepärast soojusenergiast seda võtta ei õnnestu. Lisaenergiana tuleb kasutada biomembraanil varem genereeritud prootonite kontsentratsiooni gradienti ja elektripotentsiaali vahest tulenevat energiat, mille kasutamise mehhanism on Elu üks suuremaid leiutisi.

Osutub, et mingi kindla aatomitevahelise sideme moodustumisele vastab üsna kindel sidemeenergia, sõltumata naaberstruktuuridest. Kuigi see meetod ei ole väga täpne, on suhteliselt keerukaid keemilisi muundumisi võimalik ette kujutada kui protsesse, mille käigus molekulides osalevad aatomid tõmmatakse koost lahti ja siis lastakse needsamad aatomid rekombineeruda teistsuguse molekulaarse struktuuriga produktideks. Lähtemolekulide lagundamise faas nõuab välist energiat, sest iga aatomi eraldamiseks tuleb ületada teda siduvate jõudude sidemeenergia. Reaktsioonisaaduse moodustumisel energia vabaneb, aga tavaliselt mitte selsamal hulgal, mis lähteainete lagundamisel kulus. Kui uues struktuuris tekivad summas tugevamad sidemed kui vanas olid, siis energiat kokkuvõttes isegi vabaneb soojusena. Kui aga uues struktuuris on sidemed nõrgemad, siis reaktsioonis tuleb juurde anda välist energiat, mida saab kas soojusest või valgusest, nagu see näiteks toimub fotosünteesis.

Fotosünteesi võib ette kujutada protsessina, milles lagundatakse $2H_2O$ ja CO_2 molekulid aatomiteks ning aatomid reorganiseeritakse O_2, CH_2O ja H_2O molekulideks (peatükk 5). Selgub, et vee lagundamine on väga energiamahukas protsess (tugev side H ja O vahel, väga kõrge positiivne redokspotentsiaal), mida kaugeltki ei kompenseeri O + O rekombineerumine O_2 molekuliks. Niisamuti on CO_2 lagundamine energiakulukam kui CH_2O ja H_2O moodustumine tagasi annavad. Suure energiapuudujäägi kompenseerib valgusenergia, mis lisatakse veest eralduvale H aatomi elektronile enne selle ülekandmist CH_2O koosseisu.

Metabolismi tõukamiseks üle väiksemate energiat nõudvate astmete kasutab

loodus universaalset ühendit, adenosiintrifosfaati (ATP). Selle koosseisus sisaldub energiarikas side, mille lagundamisel (hüdrolüüsimisel) energia vabaneb keemiliseks tööks. „Tõukamine" on kujundlik väljend, kuid sisuliselt sugugi mitte vale, sest igasugune energia avaldub ju töös ja töö on nii või teisiti millegi tõukamine. Ülalkirjeldatud mudel (joonis 4.9) ei kehti mitte üksnes molekuli moodustumise puhul kahest aatomist, vaid ka keerulisemate keemiliste reaktsioonide puhul, mis toimuvad molekulide vahel ja mille tulemusena moodustuvad uued, veelgi keerulisema ehitusega molekulid. Molekulide moodustumise puhul aatomitest on molekuli siseenergia tavaliselt märksa madalam kui reageerivate aatomite oma (energiat vabaneb). Molekulidevaheliste reaktsioonide korral esineb aga nii algseisust madalamat kui ka kõrgemat lõppseisundit.

4.17. ATP „energiarikka" sideme olemus

Meie raamatu objektiks on ATP moodustumine ADP fosforüülimise (fosfaadi liitmise) tulemusena. Nagu juba öeldud, on selles reaktsioonis lõppseis 30,5 kJ mol^{-1} võrra kõrgem kui algseis. See energia on 30,5 / 2,4 = 13 korda kõrgem *RT*-st, ent vahepealne aktivatsioonibarjäär ületab *RT* koguni kuni 160 korda. Siit on näha, et isegi kui aktivatsioonibarjäär õnnestuks katalüüsiva ensüümi abil täielikult kaotada, on ainult osa $e^{-13} = 2{,}2 \cdot 10^{-6}$ kõigist molekulidest reaktsioonivõimeline – reaktsiooni tasakaal on tugevasti nihutatud ADP + P_i suunas.

ATP energiarikas side ei ole kuigivõrd teistsugune võrreldes tavalise kovalentse sidemega, erinevus on vaid seotud seisundi tunduvalt kõrgemas energianivoos eraldi asuvate substraatide energiaga võrreldes. Seejuures ei ole ATP sugugi mitte kõige kõrgema energiaga (tabel 4.2), vaid tema laialdane kasutatavus metabolismis tuleneb pigem energiarikka sideme ülekandevõimalusest fosfaatrühma ülekande teel.

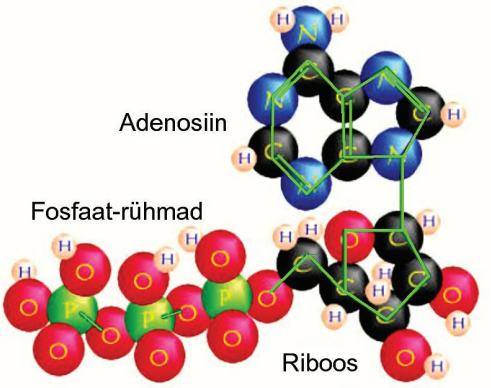
Tabel 4.2. Mõnede metaboliitide standardsed hüdrolüüsienergiad, kJ mol^{-1}.

fosfoenoolpüruvaat	62
1,3-bisfosfoglütseraat	49
fosfokreatiin	43
pürofosfaat	33
fosfoarginiin	32
ATP → AMP + PP_i	32
atsetüülkoferment A	32
ATP → ADP + P_i	30
glükoos-1-fosfaat	21
glükoos-6-fosfaat	14
glütserool-3-fosfaat	9

Energiarikaste sidemete sisuks on molekulis valitsev sisemine pinge, kus mingit molekuli osa eemale tõukavad jõud on tasakaalustatud molekuli koos hoidva kovalentse sidemega, mis on siis tugeva venituse all. Sideme katkedes (näiteks selle hüdrolüüsil) lendavad molekuli osad laiali – molekul „plahvatab". ATP energiarikkuse põhjused ei ole lõpuni selged, ilmselt on tegu paljude tegurite

koosmõjuga, mis annavad piisava summaarse efekti. Kõigepealt, ATP molekulis on rida O aatomeid paigutatud lähestikku lineaarses struktuuris (joonis 4.10).

Olles olemuselt elektronegatiivsed, või veelgi enam – olles negatiivsed ioonid pärast H^+ dissotsiatsiooni (kõrgematel pH väärtustel) – valitseb O aatomite vahel tugev tõukejõud. Sellest seisukohast lähtudes on ATP nagu pingutatud vedrupüss, mille kokku surutud vedru hoiab lahti paiskumast päästik, antud juhul –O– sild P aatomite vahel. Niisugune võimalus PO_3^{2-} rühma välja „tulistada" ja suunata seda teiste molekulide külge annab võimaluse fosfaatrühma üle kanda, märgistades ja energiseerides niimoodi metaboliite. Kuna ATP energeetiline seisund on osaliselt tema ioniseerituse tulemus, siis sõltub fosfaatrühma seoseenergia keskkonna pH-st, olles madalam happelises keskkonnas. Kui aga mingid välised positiivsed laengud saaks asetada negatiivsete O aatomite vahele või lähedale, võib tõukejõu muuta tõmbejõuks. Võimalik, et seda võtet kasutabki ATP süntaas, kus ensüümil valitsevas keskkonnas on reaktsioon nihutatud hoopiski ATP sünteesi suunas. Energiarikkus tekib alles siis, kui ATP tõugatakse ensüümi positiivsetest laengutest eemale, näiteks vesikeskkonda. Viimane aga on ATP bioloogilise funktsiooni suhtes ohtlik. Foosfaatidevaheline tõukeenergia muundub soojuseks, kui fosfaate ühendav hapnikusild juhtub hüdrolüüsuma. Fosfaatrühma ülekandel mõnele süsinikühendile tuleb piinlikult hoiduda võimalusest, et mõni vee OH-ioon asendab kovalentset sidet eesmärgipärase partnermolekuliga. Fosfaatrühma ülekandevõime vesikeskkonnas – vastavate ensüümide abiga – ongi ATPst teinud universaalse energiakandja kõigis eluvormides.



Joonis 4.10. ATP struktuur. Fosforhappejääkide ahelas on hapniku aatomid, mis omavahel tõukuvad tänu nende elektronegatiivsusele. ATP-s on produkti energia E_B kõrgem kui substraatidel E_A (joonis 4.9). Ahelat hoiab katkemast fosfaate omavahel siduv hapnik. Kui see side hüdrolüüsi tõttu katkeb, siis lendab fosfaat eemale nagu vedrupüssist lastud.

4.18. Sissejuhatus ainevahetusse: bioloogilise energiaringe potentsiaaliskaala

Bioloogiline energiaringe algab fotosünteesiga ja lõppeb hingamisega. Nende protsesside üldvalemid on vastavalt 4.72 ja 4.73:

$$CO_2 + 2H_2O + 8hv \rightarrow CH_2O + H_2O + O_2 \qquad (4.72)$$

$$CH_2O + H_2O + O_2 \rightarrow CO_2 +$$

$$2H_2O\ (+\ 5ATP) \qquad (4.73)$$

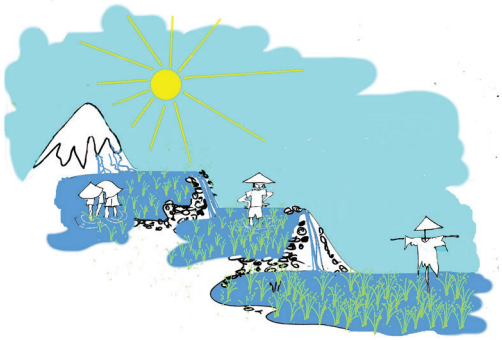
Fotosünteesi käigus eraldatakse kahest vee molekulist neli elektroni ja antakse edasi CO_2 molekulile, järelejäänud O + O moodustavad O_2. Seejuures kasutatakse iga elektroni kohta järjestikku kahe punase valguskvandi energiat, mis kumbki ergastavad elektroni 1,8 V võrra negatiivsemale potentsiaalile (kollaste, roheliste ja siniste kvantide energia on suuremgi, aga fotosünteesi mehhanism lõikab lühemalaineliste kvantide energia maha ja muudab selle soojuseks, jättes fotokeemiliselt aktiivseks ainult punase kvandi energia). Ühe mooli punaste kvantide energia on 96 500 · 1,8 = 173 700 J mol^{-1} = 173,7 kJ mol^{-1}. See on 71,3 korda suurem *RT* (soojusliikumise tõenäoseim energia) väärtusest toatemperatuuril. Kujutledes, et punase valguse kvandiga ergastatud klorofüll on energiaringe kõrgeim punkt ja $CO_2 + H_2O$ selle madalaim punkt, võiks keemilise tasakaalu valemit rakendada kogu ahela pöörduvuse arvutamiseks

$$\frac{173{,}7}{2{,}436} = \ln\frac{B}{A}, \quad \text{kust} \quad \frac{B}{A} = e^{71{,}3} = 9{,}2 \cdot 10^{30}.$$

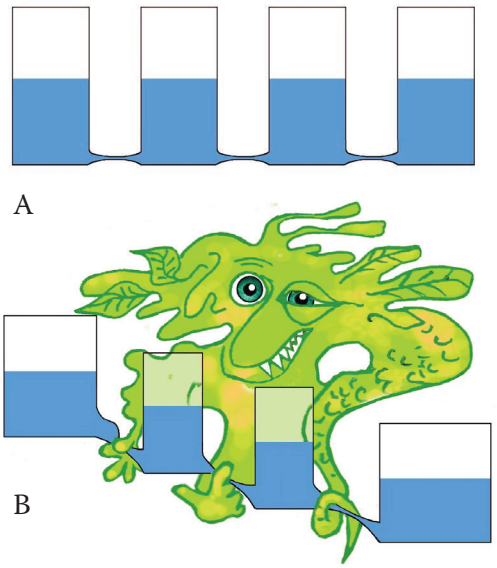
Nii suure vaba energia muutusega reaktsioonide ahel on summaarselt absoluutselt pöördumatu. See näitab, et klorofülli ergastatud seisundist algav elektroni ülekandega seotud redoksreaktsioonide *ainevahetus* ehk *metabolism* on nagu kõrgmäestikust alla tulvav jõgi, mida ei ole võimalik peatada või reguleerida tammide ehitamisega kuhugi allavoolu, vaid veevoolu saab reguleerida ainult kõige kõrgemast kohast, voolu algusest. Seesama selgitab, miks ainevahetuse regulatsioon toimub tavaliselt jadade alguses, reguleeritav on tavaliselt jada kõige esimene ensüüm (joonis 4.11).

Organismide metabolismi võib illustreerida ka veevoolu ja ühendatud anumate abil, kujutledes, et iga anum on metaboliit, anumaid ühendavad torud aga ensüümid, mis seovad metaboliite üksteisega (joonis 4.12). Horisontaalselt paigutatud ühendatud anumate reas on vesi kõigis võrdsel kõrgusel ja ühendustorus vool puudub. See olukord tähistab vabaenergia languse ja sellega seoses ka metabolismi puudumist. Sellises keemilise tasakaalu olukorras elu ei ole võimalik.

Elusat organismi illustreerib olukord, kus vesi pidevalt voolab niisamasuguse ühendatud anumate rea kaudu kõrgemal asetsevast suurest reservuaarist madalamal asetsevasse reservuaari (joonis 4.12B). Ühendatud anumate rida sümboliseeriks siis erinevaid metaboliite, mis asetsevad ahelas erineval energeetilisel (kõrguse) nivool. Võib ette kujutada, et vee nivoo igas anumas, seega ka vastava metaboliidi kontsentratsiooni, määrab nüüd takistuste suhe anumasse sisse ja sellest välja voolavas ahelas. Takistused veevolule on analoogiks vastavate ensüümide töökiirusele. Seega, ensüümide hulk ja nende aktivatsioonitase nii mingi aine sünteesi kui ka selle tarbimise ahelates määrab, kui palju seda metaboliiti koguneb (missugune on veetase vastavas anumas). Ensüümide hulga ja nende aktiiv-



Joonis 4.11. Ainevahetus kui mägijõgi: lume sulamine mäetipus määrab niisutusvee kättesaadavuse.



Joonis 4.12. Paneel A. Keemilise potentsiaali gradienti ei ole, voolu ei ole. Elu ei ole. Paneel B. Keemilise potentsiaali gradient põhjustab voolu. Elu reguleerib ensüümide aktiivsust niimoodi, et iga vaheprodukti tase stabiliseeruks vajalikul kõrgusel.

suse regulatsioon ongi ainevahetuse, seega elutegevuse regulatsioon, mida võib kujutleda teatud „elujõuna", mis tähistab seda väga keerulist ja arusaamatut, mille nimeks on Elu. Ensüümide hulga kontroll allub transkriptsiooni ja translatsiooni seaduspärasustele, ensüümide aktivatsioonitase aga metaboolika seaduspärasustele.

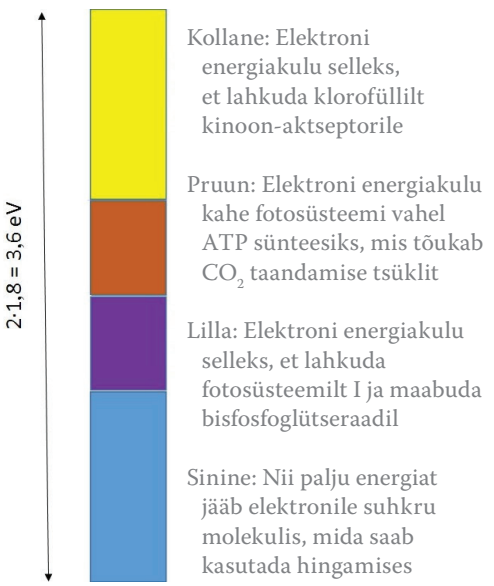
Energia, mille kaks punast kvanti annavad elektronile fotosünteesiprotsessi alguses (3,6 V), muundub edasise metabolismi käigus umbes järgnevalt (joonis 4.13). Kõigepealt kulub umbes üks kolmandik kummastki kvandist (0,6 + 0,6 = 1,2 V) suuna andmiseks selleks, et elektron ei kukuks põhiseisundisse tagasi, vaid lahkuks klorofüllilt ja kukuks teisele molekulile, alustamaks oma teed CO_2 suunas. Umbes 0,6 V langus kindlustab ATP sünteesi CO_2 sidumise ja taandamise reaktsioonide tarbeks. Umbes 0,6 V langeb elektroni teel valgusreaktsioonidest CO_2-ni – see on CO_2 taandamise energia. Seega fotosünteesi saadusesse, CH_2O, jõuab elektron 3,6 – 1,2 – 0,6 – 0,6 = 1,2 V võrra kõrgemal energiatasemel kui ta oli algseisus, $CO_2 + H_2O$ (kuna elektron on negatiivse laenguga, siis öeldakse, et suhkrus on redokspotentsiaal 1,2 V võrra *madalam* kui vees, aga madalam potentsiaal tähendab kõrgemat energiat). Sellest üldisest energiabilansist johtub ka fotosünteesi *maksimaalselt võimalik* energeetiline kasutegur, 1,2 / 3,6 = 0,33. Tegelik kasutegur on sellest väiksem, kuna protsessi piiravad sageli välised tegurid.

Heterotroofid kasutavad hingamise substraadina suhkrut, oksüdeerides selle fotosünteesi pöördprotsessis (valem 4.68), nii et tulemuseks on H_2O ja CO_2.

Energeetilisest aspektist tähendab hingamine elektronide liikumist allapoole (positiivsemas suunas) 1,2 V võrra. Seega, hingamine on elektrivool, mille tugevust saab hinnata organismi üldisest võimsusest lähtudes. Inimese kehasoojuse säilitamiseks on vaja pidevalt umbes 100 W soojendusvõimsust. Pingel 1,2 V annab see voolutugevuseks 83 A. Amper on kulon sekundis, meid huvitab aga keemiline ühik mooli sekundis, mis oleks siis 83 / 96 500 = 8,6 · 10^{-4} = 860 µmol s^{-1}. Niisugune peab olema keskmine elektronide vool läbi hingamisahela, et kindlustada inimorganismi energiavajadus rahulikus olekus.

Järgmistes peatükkides tutvume fotosünteesiga, millest on hästi näha, missugust rolli mängib ATP süsinikühendite metabolismis. Metabolismi ladusaks toimumiseks on vajalik, et iga järgnev süsinikühend oleks eelnevaga võrreldes energeetiliselt veidi madalamal nivool – siis on reaktsioonid piisavalt kiired, samal ajal aga mõne vaheprodukti kontsentratsioon ei tõuse liiga kõrgele. Metaboliitide süsinikskeletid aga sageli ei vasta sellele tingimusele ja mõned reaktsioonid peaksid paratamatult toimuma veidi „ülesmäge". Reaktsioonide suunamiseks ülesmäge kasutab loodus ATP võimet kanda fosfaatrühm mõne teise aine, näiteks suhkru külge. Kui niisuguse fosforüülitud suhkruga toimuv reaktsioon organiseerida nii, et koos süsinikskeleti muutumisega vabastatakse ka fosfaatrühm, siis selle seoseenergia lisandub reaktsiooni üldisele vaba energia muutusele, nii et kui C-skeletis toimuv muutus nõudis energiat juurde, võis fosfaadi vabastamisel eralduv energia selle kenasti kompenseerida.

Ühekordselt fosforüülitud (ühe fosfaadiga) suhkrute defosforüülimisel toimuv vaba energia muutus on siiski suhteliselt väike. Suurem on see siis, kui fosfaatrühm lisada molekuli kahte otsa. Mõlemad fosfaadid on tugevasti ioniseerunud ja nende negatiivsed laengud tõukuvad, püüdes molekuli kaheks rebida. Seisund on mõnevõrra sarnane ATP energiarikka sidemega. Fotosünteesi pimereaktsioonide Calvini-Bensoni tsüklis kasutatakse reaktsiooni „tõukamiseks" just bisfosfaadi seoseenergiat, kas lagundades bisfosfaadi kaheks molekuliks või eraldades ühe fosfaadi paralleelselt süsinikskeleti taandamisega sellele vesinikuga seotud elektrone lisades.



Joonis 4.13. Energia jagunemine metabolismis fotosünteesi ja hingamise vahel.

4.19. Peatüki kokkuvõte

Eelmises peatükis vaatlesime elektroni energiat aatomis või molekulis, mis oma olemuselt oli positiivse ja negatiivse laengu vahelisel kokkutõmbel põhinev potentsiaalne energia ehk piltlikult potentsiaaliauk, mille sees oma liikumise kineetilise energiaga võnkles elektron, pidevalt tagasi pöördudes ehk peegeldudes potentsiaaliaugu seintelt, millest üle pääsemiseks tal kineetilist energiat ei jätkunud. Selles peatükis vaatlesime suure hulga aatomite või molekulide juhuslikku liikumist, mis on soojus. Soojus on aga praktikas kõige sagedamini kasutatav energia vorm, mille olemuse mõistmine on vajalik mitte ainult sisepõlemismootorite tööpõhimõttest aru saamiseks, vaid seesama energia toimib ka keemilistes reaktsioonides – näiteks kui kaks madalama sisemise võnkumise energiaga molekuli juhuse tõttu põrkuvad nii suure kineetilise energiaga, et moodustub hoopis uus, kõrgema sisemise võnkumise energiaga molekul. Sel juhul muundub osa soojusliikumise kineetilisest energiast uue molekuli elektronide võnkumise energiaks.

Alustasime oma analüüsi ideaalse gaasi mudeliga, sest sellega on lihtsaim molekulide juhuslikku liikumist füüsikaliselt mõõdetavaks teha. Aine gaasiline olekufaas on oma lihtsuse poolest mõnevõrra sarnane ühtlaselt liikuva keha olekuga jõuväljadeta ruumis, kus liikumine jätkub ühtlaselt ja sirgjooneliselt. Molekulidevahelised elastsed põrkumised muudavad küll nende liikumise suunda, kuid alati võib põrkeprotsessi jagada kaheks komponendiks, millest üks ei põrkugi, teine aga on otsepõrge, mille käigus põrkuvad molekulid vahetavad oma kiirused. Vaatamata põrkumistele liiguvad gaasi molekulid ruumis laiali, küll aeglasemalt võrreldes ilma põrkumata laialilendavate molekulidega. Selleks, et gaasi molekulide liikumise energiat mõõdetavaks teha, oli tarvis gaas ümbritseda *nõu seintega, millelt kõik molekulid põrkusid elastselt tagasi* – mitte ükski neist ei jätkanud liikumist endises suunas. Nii sai võimalikuks *mõõta rõhku* molekule tagasi peegeldavale seinale – ehk molekulide liikumise impulsi muutumist, selle kaudu iseloomustades nende liikumise kiirust ja energiat.

Tänu niisugusele tehnilisele võttele tekkis arusaam, et molekulide kineetiline energia on proportsionaalne absoluutse temperatuuriga (valem 4.18). Kindlal temperatuuril on gaasi rõhk aga proportsionaalne tema kontsentratsiooniga – ehk molekulide arvuga ruumalaühikus (valem 4.4). Kui konstantsel temperatuuril gaasi kokku suruda, siis tuleb teha tööd. Või vastupidi: konstantsel temperatuuril paisudes gaas teeb tööd (valem 4.31). Mõlemal juhul jääb gaasi molekulide eneste soojusenergia konstantseks, paisumise tööks muutub gaasile juurde antav soojus, mis oli vajalik paisuva gaasi temperatuuri konstantsena hoidmiseks. Gaasi kokku surumise või paisumisega tehtud töös toimiva jõu allikaks on molekulide põrked vastu nõu seina (või liikuva kolvi) pinda, mis toimuvad seda sagedamini, mida tihedamalt on ruumis molekule.

Molekulide kokku kogumine väiksemasse ruumiossa nõuab välist tööd, molekulide laialihajumine suuremasse ruumi teeb meile kasulikku tööd. Omistades aga *rõhu* ka vees lahustunud ainete molekulidele, peame kujundama vastava füüsikalise pildi ehk mudeli – *kus siis vedelikus on see pind, millele rõhk avaldub*?

Isegi ideaalses gaasis molekule tagasi peegeldavat pinda ei olnud, vaid see tuli sinna kujutleda kui gaasi sisaldava nõu sein. Vedelik aga hoiab ise ennast koos. Järelikult on kaks võimalust: kas vedelikus on molekulide soojusliikumine sedavõrd aeglustatud, et molekulid ei lendagi laiali, või on vedelikus siiski mingi nähtamatu sein, mis peegeldab selle vastu põrkunud molekulid tagasi. Termodünaamika esimene seadus ütleb kindlalt, et *kõik soojus on ühesugune*, seega samal temperatuuril põrkuvad molekulid vastu termomeetri elavhõbedaballooni sama suure kineetilise energiaga ja ühteviisi elastselt, vaatamata sellele, kas termomeeter asetseb gaasis, vedelikus või tahkises. *Faasidevaheline erinevus algab alles hiljem, p*ärast põrkumist – *ja see määrab, kui kaugele omavahel põrkunud molekulid saavad laiali lennata*.

Me teame, et vedelikus tõmbavad molekule kokku van der Waalsi jõud, mis põhinevad peamiselt molekulides ebaühtlaselt jaotunud laengust tekitatud elektriväljal. Need jõud omavad elektrivälja potentsiaalse energia iseloomu – vedeliku molekulid ei saa laiali lennata, sest nad on potentsiaaliaugus niisamuti nagu elektron on seda ümber prootoni lainetades. Näiteks kui meil oleks kaks vee molekuli, siis pöörduksid nad elektrivälja dipoolmomendi jõul omavahel niimoodi, et ühe molekuli hapnik hoidub teise molekuli vesinike poole, samal ajal *võnkudes kokku-lahku* temperatuuri poolt määratud soojusliku kineetilise energiaga. Ühe molekulipaari korral on põrkele järgnevat eemaldumist tagasi peegeldav potentsiaalse energia sein väga lähedal – see distants on isegi molekuli läbimõõdust lühem. Aga mis siis, kui meil on kolm, neli … kasvõi Avogadro arv omavahel van der Waalsi jõuga seotud molekule? Sel juhul peab iga molekul võnkuma oma lähima naabri suhtes kõigis kuues edasi-tagasi ruumisuunas korraga.

Tahkes aines, kus molekulid ei pöörle aga vaheta kohti, tekivad kristallvõres üle pikema mõõdu levivad, kristalli välispindade vahele täpselt mahtuvad sünkroniseeritud lained – foononid. Vedelikus tänu molekulide pidevale kohavahetusele pigem tasakaalustuvad molekulidevahelised tõmbejõud kõigis ruumisuundades, nii et enne neil juhtub põrge mõne teise naabriga kui korduv põrge paarisvõnkumisel sellesama naabriga. Potentsiaalse energia skaalas tähendab see, et vedeliku sees on potentsiaaliaugud individuaalsete molekulide ümber vastastikku keskmistunud, moodustades ehk vaid veidi künkliku potentsiaalipinna, mis oluliselt ei takista molekulide soojuslikku liikumist.

See pilt on tõsi aga ainult sügavamal vedeliku sees, mitte selle pinnakihis. Vedeliku pinnal on küll tasakaalustunud tõmbejõud tangentsiaalses (pinnaga paralleelses) suunas, põhjustades

pindpinevuse, kuid vertikaalselt sissepoole suunduv tõmme on tasakaalustamata. Seega vedelikus toimiv potentsiaaliauk võib küll olla suhteliselt sileda põhjaga vedeliku sees, kuid see maastik ulatub kuni vedeliku pinnal asetsevate molekulide kihini. Pinnamolekulide jaoks on tasakaalustunud küll pinnaga paralleelsed jõud, kuid tasakaalustamata on sissepoole tõmbav jõud, mis takistab vedelikust välja hüppamist. Vedeliku pinnast välja suudavad hüpata vaid vähesed molekulid, millel Boltzmanni jaotuse kohaselt juhtub olema erakordselt kõrge energia – need moodustavad pinna kohal vedeliku auru.

Selles peatükis kasutasime niisugust mudelit, kus vee sees iga molekul peksleb soojusliikumise energiaga *vastu iga oma naabrit* ette ja taha, paremale ja vasemale, üles ja alla. Suurem osa pekslejaid on vee molekulid omavahel, kuid lahuses on mõni molekul ka võõras lahustunud aine, kuigi niisuguseid on elusrakkudes vaid protsendi murdosa. Arvutades põrkumiste impulsi ümber rõhuks, saime ühemolaarse lahuse jaoks 24 atmosfääri toatemperatuuril. Üllatav tuleb aga seesama rõhu väärtus vee jaoks tänu tema kõrgele kontsentratsioonile – veega võrdse mooltihedusega 55,6 M ideaalse gaasi rõhk seda piirava mahuti seintele oleks valemi 4.4 kohaselt toatemperatuuril 135 miljonit Pa ehk 1336 korda suurem standardsest atmosfäärirõhust. Vee pinnal see rõhk aga ei avaldu, sest van der Waalsi tõmbejõud hoiavad pinnamolekule tagasi. See rõhk avaldub omavaheliste põrkelöökidena igale molekulile vee sees. Kes aga püüab kujutleda, et see rõhk peaks avalduma ka nõu seinale vedeliku sees, siis ka temal on õigus: seina molekul on tõesti vee molekulide löökide all, aga teda tõukavad teiselt poolt vastu sellesama seina molekulid või aatomid. Ka tahkes aines on omaenda potentsiaaliauk ja selle molekulid moodustavad jätku vee sisemisele potentsiaaliaugule.

Lahustunud ainete (soluutide) molekulid mahutavad ennast vee molekulide vahele. Seejuures on nad vee molekulide pideva nügimise all, kuid mingi väike murdosa põrgetest toimub ka mõne teise soluudi molekuli vastu. Vee molekulid takistavad küll soluudi molekulide kiiret ruumilist difundeerumist, kuid soluudi molekulide omavahelise põrkumise tõenäosus ja põrkeenergia on seesama, mis oleks niisamasuguse kontsentratsiooniga gaasis – energia on ju määratud temperatuuriga. Soluudi molekulidel on oma partsiaalrõhk nii nagu gaasiski, mis määrab vastava ainega toimuvate reaktsioonide vabaenergia muutuse ja tasakaalu (alajaotus 4.12).

Siinkohal ei saa mööda minna veel teisestki põhimõtteliselt tähtsast mõistest – see on molekulide soojusliikumise energia statistiline jaotus kindlal temperatuuril – Boltzmanni jaotus (valem 4.57). Võimaliku mudelina kujutlesime molekuli translatoorse liikumise energia kogunemist pideva protsessina, mille katkemine on võimalik iga saavutatud väärtuse juures – see pildike põhines eksponentsiaalse sõltuvuse tekkimise üldisel põhimõttel (alajaotus 2.5.3). Tegelikult tuletati see üli-

lihtne valem ülikeerulisel viisil, kuigi ikkagi statistilisel alusel. Alustati sellest, et võeti N nummerdatud molekuli (nagu loterii loosipallid), millel summaarne koguenergia on E. Edasi kujutleti, et kõigi molekulide energia ei ole ühesugune, vaid jaguneb n astmeks. Permutatsioonarvutuste kaudu leiti, mitmel viisil W on N *individuaalselt nummerdatud* molekuli võimalik jaotada n energiaastmele – aga ikka nii, et kõigi molekulide energiate summa oleks E. Niisuguste võimaluste arv W sõltus loomulikult sellest, kuimitu molekuli igale energiaastmele paigutada ja missugune on iga astme energia väärtus. Paigutusvõimaluste arvu W maksimum leiti olevat jaotusel, kus igale järgmisele astmele paigutuvate molekulide arv vähenes eksponentsiaalselt astme energia tõusuga, vastav temperatuurist sõltuv normeeriv võrdetegur RT võeti aga ideaalse gaasi kineetilisest mudelist (alajaotus 4.4 ja valem 4.18).

Selles tuletuskäigus on oluline, et energia kõrge väärtus ei „tee raskeks" niisuguse energia saavutamist. Molekulid jaotuvad juhuslikult erineva energiaga astmetele niimoodi, et koguenergia ettemääratud väärtus saaks täis suurima valikuvõimaluse juures. Paigutusvõimaluste arv näiteks oleks küll suur, kui N molekuli jaotada ühtlaselt kõigi energianivoode vahel, aga sel juhul omandaksid kõrge energiaga tasemed liiga suure kaalu ja energia üldsumma saaks liiga ruttu täis. Parim kompromiss leiti olevat see, kui madalamatel energiatasemetel on rohkem, kõrgematel vähem molekule, aga ikka niimoodi, et molekulide arv N ja nende summaarne energia NkT (kui arvutame mitte üksikmolekulides, vaid moolides, siis NRT) oleks tagatud. Et niisugune jaotus tekib suurima tõenäosusega spontaanselt – sest selle tekkimise võimaluste arv W on suurim – siis vastab see olukord entroopia maksimumile, kui entroopiat iseloomustada valemiga 4.26 $S = R \ln W$. Füüsikaliselt tähendab see aga eeldust, et põrgetel molekulide kiirused lihtsalt ei vahetu, vaid *molekuli translatoorse liikumise energia võib muutuda tänu ülekandumisele sisemise pöörlemise ja võnkumise komponentidest*.

Boltzmanni jaotuse mõistmine aitab kergemini mõista nähtusi, kus soojusliikumise kineetiline energia võib muunduda mingi välja potentsiaalseks energiaks. Alajaotuses 4.3 vaatlesime Maad katvat õhukihti ja küsisime, miks mõned õhu molekulid on tõusnud mitmekümne kilomeetri kõrgusele. Selgitus põhineb Boltzmanni jaotusel. Päikesekiirgus soojendab Maa pinda ja selle kaudu atmosfääri alumist kihti temperatuurini keskmiselt umbes 18 °C. Molekulide omavaheliste põrgete tõttu mõned neist satuvad kõrgemasse õhukihti, kus molekuli kaalu potentsiaalne energia kasvab, tema kineetiline energia (seega ka temperatuur) aga vastavalt kahaneb. Need molekulid, millel esialgu juhtus olema suurem kiirus, võisid tõusta kõrgemale. Molekulide kineetilise energia eksponentsiaalsele Boltzmanni jaotusele maapinna lähedal vastab õhu molekulide vertikaalse tiheduse ligikaudu eksponentsiaalne jaotus. Ligikaudsus tuleneb aga sellest, et õhk ei saa energiat juurde mitte

ainult maapinna lähedal, vaid mõnevõrra ka otse, neelates näiteks ultraviolettkiirgust, ja kogu kineetiline energia ei muundu potentsiaalseks, vaid osa kiirgub välja pikalainelise soojuskiirgusena (alajaotus 6.1).

Atmosfääriga sarnane on olukord ka vedeliku pinnakihis. Ka seal püüdlevad molekulid pinnast ülespoole, kuid kukuvad van der Waalsi tõmbejõu tõttu tagasi. Vähene arv molekule omab aga juhuslikult nii suurt energiat, et suudab ületada van der Waalsi tõmbepotentsiaali. Need lahkuvad vedelikust ja moodustavad selle auru. Ka auramisel toimub kineetilise energia muundumine potentsiaalseks, mille tulemusena vedelik jahtub, sest lahkuvad just kiiremad (kuumemad) molekulid. Atmosfääris vastaks sellele mõne molekuli hüpe Maalt kosmosesse, mis väga väikese tõenäosusega samuti toimub.

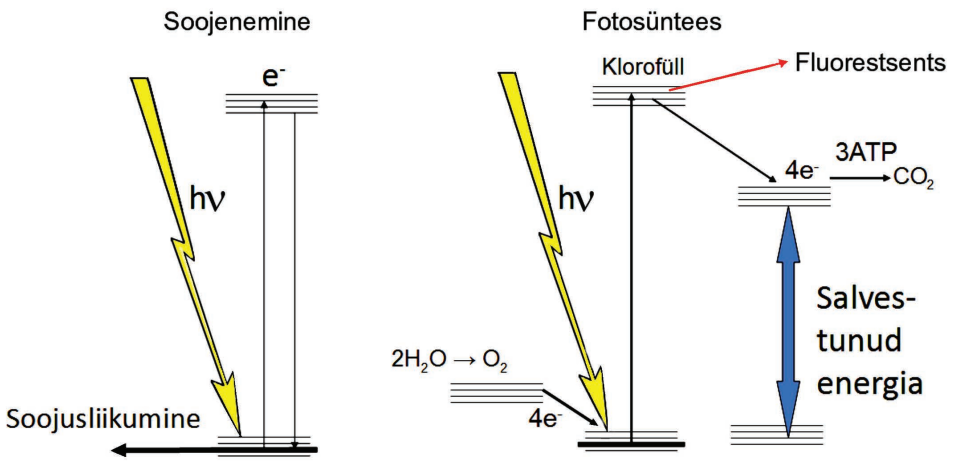
Niisamuti nagu vedeliku auramist, saab Boltzmanni jaotuse kaudu mõtestada ka raku membraanpotentsiaali määrava iooni kontsentratsioonide suhet. Raku sees on K^+ ioonide kontsentratsioon kõrge, kuid läbi lahtise kanali välja pääsemast takistab neid vastusuunaline membraanpotentsiaal. Siiski on mingi kontsentratsioon K^+ ioone ka väljaspool rakku. Kõikidest K^+ ioonidest saab rakust välja koguneda vaid niisugune osa, mille kineetiline energia on suurem kui membraani elektrivälja potentsiaalne energia. Iga ioon, mis rakust läbi ioonkanali välja hüppab, kaotab osa oma kineetilisest energiast. Seejuures ta küll jahtub, kuid taastab kohe oma temperatuuri vee molekulide energia arvelt. Tasakaaluolekus mõni teine ioon jällegi siseneb rakku, soojenedes küll läbi membraanpotentsiaali kukkudes, kuid andes ülearuse soojusenergia kiiresti veele üle.

Keemilise reaktsiooni üldisema mõtestamiseni on siit vaid sammuke. Lihtsaimal juhul, kui üks aine A muundub teiseks aineks B, esineb üks neist kui raku sisemus, teine aga välise lahusena. Seisundites A ja B olevate ainete kontsentratsioonide suhte määrab reaktsioonis toimuv elektronkatte (potentsiaalse) energia muutus Boltzmanni jaotuse kohaselt. Hüpata seisundist ainena A seisundisse ainena B suudavad vaid niisugused molekulid, mille kineetiline energia ületab ainete B ja A elektronkatte potentsiaalse energia vahe. Sümmeetriliste reaktsioonide puhul, kui lähteaineid ja saadusi on mitu, loeb mõlemal poolel kontsentratsioonide korrutis.

5. FOTOSÜNTEESI VALGUSREAKTSIOONID

5.1. Fotosüntees kui elu energia- ja aineringe algus

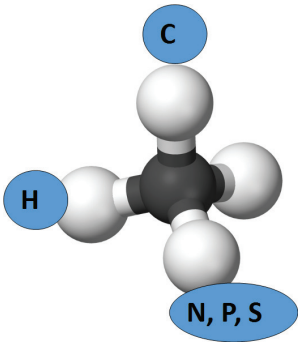
Olles tutvunud keemilise energia füüsikalise olemusega, vaatame nüüd, kuidas loodus on neid põhimõtteid kasutanud elusolendites. Bioloogiline energiaringe algab fotosünteesis elektroni eraldamisega vee molekulist ja selle elektroni energia tõstmisega Päikeselt saabuva footoni kulul (joonis 5.1).



Joonis 5.1. Fotosünteesi põhimõte. Tavalistes maalrivärvides valguse footon ergastab pigmendi molekulis elektroni, mis aga langeb pikosekundite jooksul põhiseisundisse, kusjuures ergastuse energia muundub soojuseks. Fotosünteesivas organismis valgus ergastab klorofülli ja elektron jääb egastatuks mitmeks nanosekundiks. Selle aja jooksul jõuab ergastatud elektron üle kanduda aktseptor-kinoonile, kus osa energiast jääb keemilise energia kujul soojuseks muundumata. Fotosünteesi pimereaktsioonides kandub elektron orgaanilisele happele, redutseerides sellega varem seondunud süsihappegaasi.

Järgneb elektroni üleviimine süsinikule (süsiniku taandamine) süsihappegaasi molekulis, mis reaktsiooni soodustamiseks on enne seotud orgaanilise happe koosseisu. Taandamise tulemusena moodustub orgaaniline aine süsivesiku taandustasemel. Energiaringe sulgub hingamisprotsessis elektroni eemaldamisega süsivesikult ja tema tagasiviimisega hapniku molekulile, nii et jällegi moodustub vesi. Energeetiliselt ülesmäge liigub elektron fotokeemilistes reaktsioonides, ülejäänu on biokeemia, milles liikumise põhisuund on energeetiliselt allamäge. Elektroni ülekandel vabaneva energia arvel sünteesitakse seejuures adenosiintrifosfaat ATP – energeetiline valuuta, mis suunab ja toetab organismi ainevahetust, võimaldades ületada ka ülemäge toimuvaid vaheastmeid. Kuigi joonisel 4.1 on $4e^- \rightarrow CO_2$ näiliselt lihtne reaktsioon, võtab selle tegeliku mehhanismi kirjeldamine enda alla siiski terve järgmise peatüki. Praegu heidame „pimereaktsioonidele" vaid korraks pilgu, selgitamaks, miks on vajalik süshihappegaasi molekuli struktuuri muuta, enne kui seda saab kasutada elusloodu keerukas aineringluses.

Kui süsihappegaas CO_2 on lihtne reas asetsevatest aatomitest koosnev molekul, milles süsinik kasutab oma kahte *s*-elektroni σ-sidemetes ja kahte *p*-elektroni π-sidemetes (joonis 3.58), siis eluprotsessid toimuvad süsiniku aatomi energiarikkamas, teemandisarnases seisundis, kus neli sp^3 hübridiseerunud valentselektroni moodustavad sümmeetrilise tetraeedri (joonis 5.2).

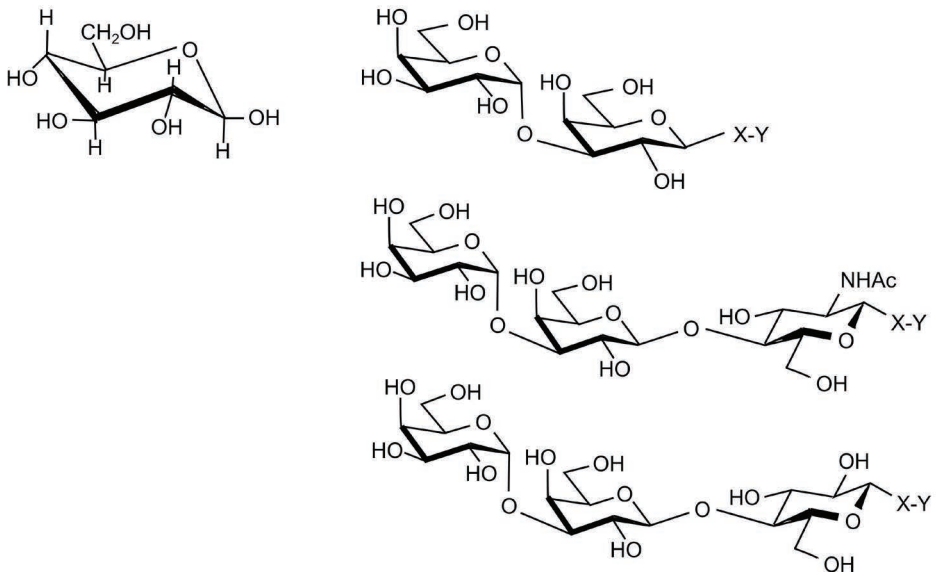


Joonis 5.2. Kui süsihappegaasi molekulis asetsevad O=C=O aatomid lihtsalt reas (joonis 3.58), siis fotosünteesi tulemusena viiakse C aatom seisundisse, milles süsiniku kõigi nelja valentselektroni orbitaalid hübridiseeruvad ühesugusele sp^3-kujule, ulatudes aatomist eemale haraliselt tetraeedri diagonaalide suunas (joonised 3.39, 3.40). Nende harudega liituvad teised aatomid, moodustades lõppkokkuvõttes ülikeerukaid struktuure.

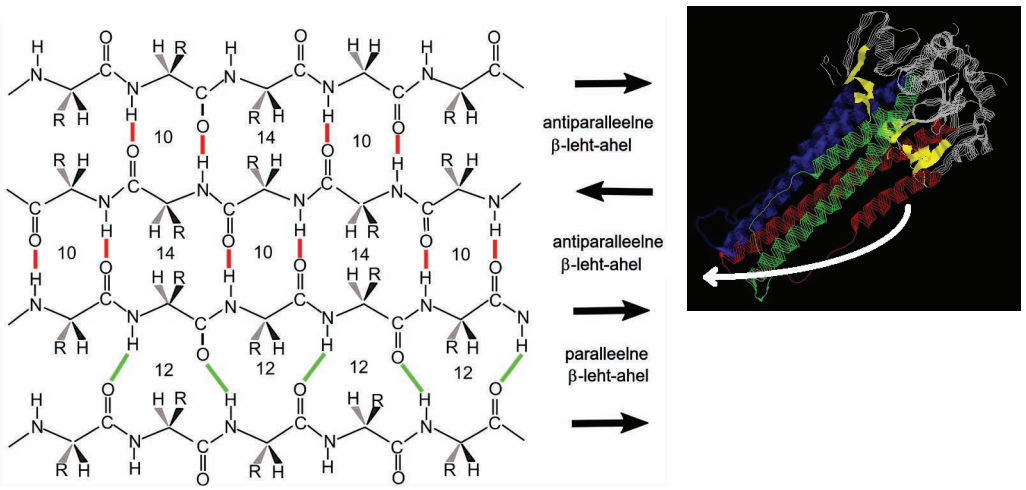
See energiarikkam *sp*-hübridiseerunud orbitaalidega seisund tekib valgusenergia abiga. Nii autotroofsed organismid ise kui ka kogu heterotroofne maailm kasutavad fotosünteesitud orgaanilist süsinikku oma keerukate molekulaarsete struktuuride ülesehitamiseks. Kui süsinikuga ühinevad vaid H ja O, siis moodustuvad süsivesinikud või süsivesikud (sahhariidid) (joonis 5.3).

Kui kaasa lööb ka lämmastik, siis saadakse aminohapped ja valgud (joonis 5.4).

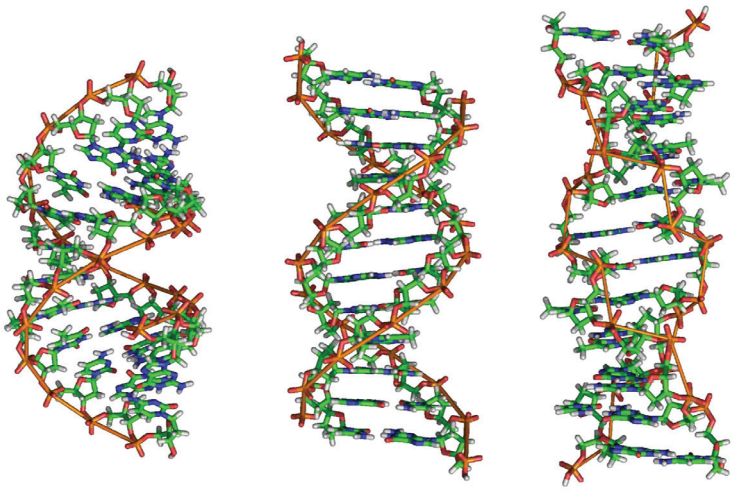
Fosfori lisandudes moodustub metabolismis toimiv energeetilise valuuta ATP ja sellest kombineeruvad pärilikkuseaine DNA ühikud (joonis 5.5).



Joonis 5.3. Elu ehituskivid: kui tetraeedrilise C-ga liituvad O ja H aatomid, siis moodustuvad süsivesikud suhkur, tärklis, tselluloos jne.



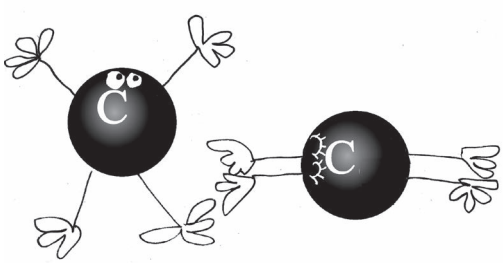
Joonis 5.4. Kui süsinikuga liitub ka lämmastik, siis moodustuvad aminohapped, mis ühinevad keerdudes kokku valkudeks.



Joonis 5.5. Süsiniku, vesiniku, hapniku, lämmastiku ja fosfori osalusel moodustuvad energiakandjad ning pärilikkuseained.

Need protsessid – üldnimetuse all ainevahetus ehk metabolism – sisaldavad reaktsiooniastmeid, mis vajavad energeetilist toetust piisava kiiruse saavutamiseks ettenähtud suunas. ATP on energeetiline valuuta, mis suunab ja reguleerib neid reaktsioone. ATP sünteesitakse energia arvel, mis vabaneb O_2 molekuli ümberkorraldumisega kaheks H_2O molekuliks koos samaaegselt toimuva orgaanilise süsiniku tagasiviimisega süsihappegaasi kujule. Kokkuvõttes tähendab see, et mingi hulga süsiniku püsimiseks elusas vormis tuleb osa temast ohverdada ATP sünteesiks. See kehtib nii raku, organismi kui ka ökosüsteemi tasemel – *enda olemasoluks elu tarbib elusat*. Fotosüntees on ainuke protsess, mis süsiniku elusat vormi juurde toodab. Fotosünteesiks on võimelised rohelised taimed, rohelised vetikad, tsüanobakterid (sinivetikad), purpurbakterid ja mõned veel elementaarsemad eluvormid. Fotosünteesi tähtsust ei ole võimalik üle hinnata, sest sellest saab toitu ja energiat kõik elav.

Süsiniku „elusa“ vormi haraline, tetraeedriline struktuur rõhutab kvantmehaanika olulist osa elu tekkimisel. Newtoni mehaanika kohaselt saaksid aatomid olla ainult kerakujulised. Kui Lego klotsid oleksid vaid kerakesed, ei saaks neist ehitada vaimustavaid mängulinnasid ja teisi keerukaid struktuure, sest puuduks võimalus elementide kindlasuunaliseks ühendamiseks (joonis 2.7).



Elus ja surnud süsinik.

Seega on C aatomi kvantmehaaniliselt määratud tetraeedrilisel – *sp-hübridiseeritud* – valents-struktuuril võtmeroll elusate molekulaarstruktuuride tekkimisel.

5.2. Fotosüntees lihtsa reaktsioonina

Keemilisest küljest kirjeldatakse fotosünteesi tavaliselt lihtsa reaktsioonina, milles päikesekiirguse energia abiga seotakse süsihappegaas ja vesi, moodustamaks ühe lüli süsivesiku polümeeri ahelas. Fotobioloogilisi reaktsioone on mitu, kuid tavaliselt on neis valgus informatsioonikandja rollis – võttes näiteks nägemise. Valguse energeetiline efekt on peamine ainult ühes protsessis – fotosünteesis – mille põhivõrrand on

$$CO_2 + H_2O + 8h\nu \rightarrow CH_2O + O_2, \quad (5.1)$$

kus $h\nu$ tähistab valguse kvante. Fotosünteesi käigus tekib madala siseenergia tasemel H_2O ja CO_2 molekulidest uus elektronide-prootonite kombinatsioon CH_2O ja O_2, mille keemiline energia on kõrgem kui algkomponentidel.

Kuigi võrrand 5.1 on laialt levinud, on ta eksitav, jättes mulje, nagu O_2 eralduks CO_2 koosseisust. Kasvatades fotosünteesivaid vetikaid hapniku isotoobiga ^{18}O rikastatud vees, kuid lisades sinna tavalist süsihappegaasi $C^{16}O_2$, selgitati juba 1940. aastatel, et O_2 eraldub $H_2{}^{18}O$-st, mitte $C^{16}O_2$-st. Seega, täpsem kirjaviis oleks järgmine:

$$CO_2 + 2H_2O + 8h\nu \rightarrow CH_2O + H_2O + O_2. \quad (5.2)$$

Aga ka see esitusviis on puudulik, sest ainet CH_2O tegelikult ei eksisteeri, kuna selles ei ole valentsid tasakaalustatud. Korrektsem kirjaviis oleks vabu radikaale tähistav

$$CO_2 + 2H_2O + 8h\nu \rightarrow HCOH^{\bullet\bullet} + H_2O + O_2. \quad (5.3)$$

Valem 5.3 kirjeldab vee oksüdeerumist ja CO_2 taandumist, mille käigus lagundatakse kaks vee molekuli, eraldades neilt kokku 4 elektroni – need on H^+ seoseelektronid, kusjuures 4 H^+ eraldub alguses keskkonda ja hiljem rekombineeruvad prootonid elektronidega võrrandi paremal poolel. Hapniku aatomite vabanevad sidemeelektronid kombineeruvad otsekohe O_2 molekuliks. *Neli elektroni* kantakse üle süsinikule keerukas protsessis, mille käigus kahe kaksiksidemega CO_2 kujundatakse ümber nelja tetraeedriliselt orienteeritud üksiksidemega orgaaniliseks süsinikuks.

Võrrandiga 5.3 esitatava mudeli kohaselt aga *jääb tekkiva suhkru koosseisu neljast vee elektronist vaid kaks, kaks aga eralduvad uuesti veena*, olles oma energeetilise ülesande täitnud, vahetades C–H- ja C–O-sidemed C–C-sidemete vastu. Siin näeme, miks analüüsisime lõigus 3.19 näitena just aldolaasireaktsiooni: sest tegelikult on see fotosünteesi biokeemias ainuke reaktsioon, mille käigus väiksemad orgaanilised süsinikühendid (3C) kondenseeruvad suurematek (6C) –

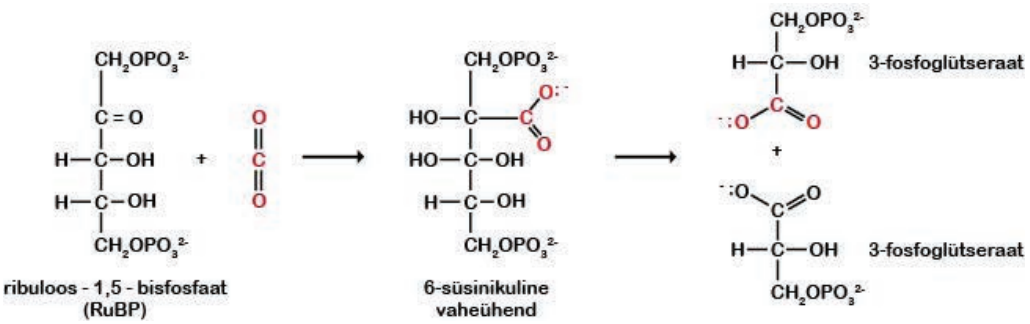
aga vesi selles ei osale. Tegelikult jäävad kõik neli veest eraldunud elektroni ikkagi süsinikühendisse, taandamaks CO_2 koosseisus tugevasti oksüdeeritud süsinikku.

Glükoosi struktuurvalemit silmitsedes võib tunduda, et valem $(CH_2O)_6$ ei pea päriselt paika, sest kuigi nelja keskmist lüli võib tõesti esitada kujul $(CH_2O)_4$, on glükoosi otsmised osad sellest valemist erinevad. Siiski, kahe peale kokku vastab ka otsmiste osade struktuur valemile (CH_2O). Alles kuuest (CH_2O) ühikust koosneva glükoosi $C_6H_{12}O_6$ moodustumist fotosünteesis kirjeldab järgmine brutovõrrand, millesse ei ole vabu radikaale enam vaja sisse mõtelda, sest nüüd on kõik elektronid paardunud:

$$6\,CO_2 + 12\,H_2O + 48h\nu \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O. \qquad (5.4)$$

Niisuguste lihtsustatud konstruktsioonide viga on see, et püütakse kirjeldada süsihappegaasi kui lähteaine taandamist veest eralduva *nelja elektroni* arvel, see aga ei ole keemiliselt võimalik. Taandamist saaks küll läbi viia CO_2-le *kahte elektroni lisades*, kuid seejuures saaksime ikkagi formaldehüüdi, mida keerukamateks ühenditeks kondenseerida ja siis edasi taandada ei ole olnud võimalik või vähemalt mitte otstarbekohane.

Et CO_2 täielikult taandada nelja elektroniga, tuleb seda teha kahes järgus, kummaski lisades kaks elektroni. Kõigepealt tuleb CO_2 siduda keerukamasse, konkreetselt viiesüsinikulisse (5C) ühendisse kuuendaks, niimoodi et *sidumise käigus taandub* CO_2 *kahe elektroniga, oksüdeerides samal ajal aktseptorühendi süsinikku kahe elektroni võrra*. See tähendab, et pärast CO_2 sidumist moodustunud 6C ühendis sisalduvad kaks C aatomit, mis on kumbki oksüdeerunud kahe elektroni võrra süsivesiku tasemega võrreldes. Moodustunud 6C ühend jaguneb nüüd kaheks 3C ühendiks, niimoodi et üks kahte elektroni vajav C jääb ühele, teine teisele poolele. Edasi taandatakse



Joonis 5.6. Fotosünteesis süsihappegaas seondub 5C aktseptorile ribuloos-1,5-bisfosfaat. Tekkinud 6C vaheühend aga laguneb otsekohe kaheks 3-fosfoglütseerhappeks, niimoodi et lõhmumisel redutseeritakse (ülemise) 3-PGA C2 (C–C-side asendub C–H-sidemega) oksüdeerides (alumise) PGA C1 (C–C-side asendub C–O-sidemega).

mõlemad 3C ühendid kummalegi kahte elektroni lisades. Esmalt lülitatakse CO_2 ensüümi ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaas/oksügenaas (Rubisco) poolt katalüüsitud reaktsioonis 5C ühendi ribuloos-1,5-bisfosfaadi (RuBP) koosseisu. Tekkinud 6-süsinikuline ühend aga laguneb seejärel kaheks kolmesüsinikuliseks 3-fosfoglütseraadiks (3PGA) (joonis 5.6).

Alles 3-fosfoglütseraadi koosseisus taandatakse selle CO_2-st pärit süsinikuaatom NADPH toimel kahe elektroniga, sedasama tehakse ka teise fosfoglütseraadi süsinikuga, mis oksüdeerus 6C vaheühendi lõhmumise käigus. Reaktsioonivõrrandi 5.2 paremal poolel kujutatud H_2O molekul tekib aga just 3-fosfoglütseraadi NADPH-seoselise taandamise käigus, kusjuures vesi ei eraldu mitte vabal kujul, vaid hoopiski anorgaanilise fosfaadi P_i koostises, vabanedes alles fosfaadi taassidumisel ADP-le.

Fotosüntees ei toimu kaugeltki mitte iseenesest, vaid vee elektronidele tuleb palju energiat juurde anda, et neid saaks ümber paigutada süsivesiku molekulaarorbitaalidele. Nagu 3. peatükis nägime, on keemiline energia peamiselt elektronide energia, mis on seda suurem, mida keskmiselt kaugemal tuumast paikneb elektroni orbitaal. Vesi on üks kõige kompaktsema molekuli ehitusega aineid, milles valentselektronid on H ja eriti O tuumale väga lähedal. Samuti on kompaktne kahe topeltsidemega kokku seotud CO_2 molekul. Fotosünteesi käigus lõhutakse valgusenergia abiga kaks vee molekuli, nende neli elektroni tõstetakse energeetiliselt kõrgele ja lastakse „kukkuda“ CO_2 molekulile, mis uute elektronide sidumiseks kujundab end ümber neljaharuliseks tetraeedriks. On isegi üllatav, et protsessi energeetilist külge kirjeldab küllalt hästi üksiku sideme energial põhinev mudel, mis kujutab fotosünteesi keerukat protsessi kokkuvõttes kui valgusenergia

Tabel 5.1. Valentssidemete katkemine (energiamuutus positiivsena) ja moodustumine (energiamuutus negatiivsena) fotosünteesi käigus.

Side	**kJ mol^{-1}**	**+ arv**	**+ kokku**	**– arv**	**– kokku**	
C–H	413,82			1	413,82	
C–C	346,94			1	346,94	
C–O (alkohol)	321,86			1	321,86	
C=O (hape)	752,4					
C=O (CO_2)	794,2	2	1588,4			
H–O	459,8	4	1839,2	3	1379,4	
O=O	493,24			1	493,24	
H–H	434,72					Vahe
		+ summa	**3427,6**	**– summa**	**2955,26**	**472,34**

kulutamist nelja O–H-sideme (vees) ja kahe O=C-topeltsideme (süsihappegaasis) katkestamiseks ning osa energia tagasisaamist ühe O=O-sideme (O_2 molekulis), ühe C–C-, ühe H–C-, ühe O–C- ja kolme H–O-sideme (süsivesikus ja vees) moodustumise teel (tabel 5.1).

Tabeli 5.1 energiabilanss näitab, et ühe mooli CO_2 taandamiseks kahe mooli H_2O oksüdeerimise arvel tuleb lisada 472 kJ mol^{-1} valgusenergiat. Ligilähedaselt seesama energia, $6 \cdot 472$ kJ mol^{-1} saadakse tagasi ka ühe mooli glükoosi põletamisel. Piltlikult on elektronide orbitaalid HCOH + O_2 seisundis tuumadest kaugemal kui CO_2 + H_2O seisundis, redokspotentsiaali mõõdus oleks vahe ühe ülekantud elektroni kohta 472 / 96,5 / 4 = 1,22 V. See on keemilises skaalas väga suur potentsiaalide (energia) vahe, mis ületab keskmist soojusliikumise energiat *RT* toatemperatuuril umbes 50 korda. On selge, et soojusliikumise energia arvel suhkru süntees toimuda ei saa, vaid välise energiaallikana tuleb kasutada valguskvante.

5.3. Miks peab fotosüntees olema keerulisem kui selle võrrand?

Fotosünteesi tegelikuks toimumiseks tuleb täita rida füüsikalisi ja keemilisi tingimusi, mis nõuab palju keerukama süsteemi olemasolu, kui see võrrandist 5.4 välja paistab – kasvõi näiteks sellepärast, et siiani ei ole juttu olnud, kuidas kaasata valguskvantide energiat keemilisse reaktsiooni.

5.3.1. Valgus ei neeldu vees – vaja on pigmenti

Kuigi fotosünteesis vesi laguneb valgusenergia toimel, siis valgus ju ei neeldu otseselt vees (vesi on hästi läbipaistev), vee elektronid ei ergastu valguse käes kõrgemale energiatasemele. Seetõttu kasutab loodus valgusenergia vahendajaid – pigmente (joonis 5.1). *Pigment* on aine, mis neelab valguskvante ja silmale näib seetõttu kas värviline või must. Kvandi neeldumisel molekulis selle elektronstruktuuris üks elektron *ergastub*, tõuseb kõrgemale energiatasemele, kusjuures hüppeks vajalik energia juurdekasv vastab neeldunud kvandi energiale. Tavalistes maalrivärvides toimub seesama. Ergastunud elektron viibib kõrgel energiatasemel väga lühikest aega, tavaliselt ainult mõni pikosekund (ps = 10^{-12} s), ja naaseb siis oma põhiseisundisse. Seejuures vabanev energia võib teatud tõenäosusega jälle kvandina välja kiirguda – see nähtus on *fluorestsents* – aga enamikus värvipigmentides on see võimalus väga väike. Suurem osa ergastunud seisundi energiast kandub üle sellesama molekuli soojusliikumise energiaks, jaotudes põrgete kaudu kiiresti naabermolekulidele edasi. Sellepärast valguse käes kehad soojenevad.

Taimed aga on evolutsiooni käigus „avastanud“, kuidas sünteesida pigmente, millel elektroni ergastusseisund kestab palju kauem kui maalrivärvidel – üks niisugune on *klorofüll*. Näiteks eetri või atsetooni lahuses võib klorofülli molekulidel ergastuse eluiga ulatuda kuni 5 nanosekundini (1 ns = 10^{-9} s). Seejuures

ergastusseisund kustub fluorestsentsi kiirgumisega umbes kolmandikul juhtudest, ülejäänuil muundub ergastusenergia soojuseks. Kuigi 5 ns on palju lühem aeg kui silmapilk, toimub selle aja jooksul siiski väga palju molekulide põrkumisi – seega nii kaua ergastatuna püsiv molekul on keemiliselt juba väga aktiivne. Näiteks punase valguse kvandi neelanud molekulis on elektron tõusnud põhiseisundist 1,8 V võrra kõrgemale tasemele, muutes klorofülli tugevaks *reduktandiks* – aineks, millelt elektroni lahkumine on energeetiliselt soodne. Sellest energiast oleks rohkem kui küllalt, et elektron viia üle CO_2-le ja organiseerida sellest osake süsivesiku ahelast – ülal nägime ju, et selleks vajalik potentsiaal on ainult 1,2 V.

Valguskvant ergastab elektroni pigmendi molekulil. Elektron aga ei lange põhiseisundisse tagasi (muundades ergastusenergia soojuseks), vaid libiseb *doonormolekulilt* (klorofüllilt) üle lähedale kinnistatud aktseptori (konreetselt on see *plastokinoon*) molekulile, kus asustab veel küllalt kõrge energiatasemega vaba orbitaali (joonis 5.1). Kuna seal elektron allapoole laskuda enam ei saa, ongi keemilise energiana salvestunud osa valguskvandi energiast. Energiate vahe doonori ergastusseisundi ja aktseptori põhiseisundi orbitaalide vahel muundub siiski soojuseks. Muidugi tekib otsekohe küsimus, miks eelistab elektron üle hüpata naabermolekuli kõrgemale orbitaalile, selle asemel et langeda tagasi omaenda molekuli madalale põhiorbitaalile?

Põhjuse saab leida, tuginedes Kanada teadlase Rudolph A. Marcuse (sündinud 1923, Nobeli keemiaauhind 1992) redoksreaktsioonide teooriale. Põhiseisundisse tagasi langedes muunduks kvandi suur energia kõigepealt sellesama molekuli kineetiliseks energiaks, st tõstaks individuaalse molekuli temperatuuri. Teades, et ühele kraadile vastab soojusliikumise keskmine energia R = 8,315 J mol^{-1} = 8,315 / 96 500 = 8,62 · 10^{-5} V, leiame, et 1,8 V energiavahe tõstaks pigmendi individuaalse molekuli temperatuuri 1,8 / 8,62 · 10^{-5} = 20 900 K-ni. Muidugi langeb see temperatuur imekiiresti energia jagunedes klorofülli molekuli sisemiste vabadusastmete ja ka põrkuvate naabermolekulide vahel, ometi just selle aja jooksul ei saagi elektron põhiseisundisse jääda, kuni temperatuur on küllalt kõrge elektroni tagasipõrgatamiseks ergastatud seisundisse.

Seetõttu toimuvad kõige kiiremini mingi optimaalse energiahüppega reaktsioonid, kus elektroni üleminekut soodustav energiavahe on juba küllalt suur, kuid tekkiv soojusenergia jaguneb kiiresti peamiselt sisemiste vabadusastmete vahel. Individuaalse molekuli temperatuuri tõus ei põhjusta veel tugevat pöördreaktsiooni, mis elektroni tagasi paiskaks. Paistab, et taimed on leidnud optimaalse kompromissi, mille juures elektroni lahkumine pigmendi ergastatud molekulilt toimub 70–90% tõenäosusega olenevalt fotosüsteemist, aktseptoril aga salvestub umbes pool kvandi energiast.

5.3.2. Elektronide generaator – vee lagundaja

Pigmendi molekuli, mis ergastudes saadab elektroni ära naabruses paiknevale aktseptormolekulile, nimetatakse *reaktsioonitsentri doonorpigmendiks*. Reaktsioonitsentri nimetus tuleneb sellest, et doonorpigmendi ja aktseptormolekuli paar moodustab fotosünteesiaparaadi tuumiku, reaktsioonitsentri. Reaktsioonitsentri koosseisu peab aga kuuluma rohkem komponente kui ainult doonorpigment ja aktseptormolekul. Näiteks torkab kohe silma, et kui ergastunud elektron lahkub doonorpigmendilt, siis järgmist kvanti see reaktsioonitsenter ei ole enam võimeline kasutama, sest puudub elektron, mis neelaks selle kvandi, ergastudes kõrgemale energiatasemele.

Vahetult *valgusenergia toimel toimub fotosünteesis ainult tsentripigmendilt elektroni lahkumine*. Kõik ülejäänu on keemiliste protsesside ahel, mida tõukavaks jõuks on *molekulide omavaheline redokspotentsiaalide erinevus* – alates sellest, et doonor oksüdeerub elektroni kaotades ja aktseptor redutseerub elektroni lisandudes. Küsimus on, kust saab oksüdeerunud tsentripigment asenduselektroni. Bakterites võib fotosüntees toimuda ka hapnikku eraldamata, kusjuures elektroni doonoriks on kas väävelvesinik või mõned orgaanilised ained. *Oksügeenses*, vett lagundavas fotosünteesiprotsessis oksüdeerunud tsentripigment redutseerub uuesti, *haarates elektroni vee molekulilt*. See tähendab vesinikku hapnikuga siduvate valentselektronide „röövimist", jättes vesiniku prootonid ja üksikud O aatomid keskkonda. Kui vaba prooton tähendab vaid keskkonna mõningat pH muutust, siis vaba O radikaal oleks lubamatult tugev oksüdant, mis otsekohe kahjustaks fotosünteesi bioloogilist aparaati. Pealegi nõuaks atomaarset hapnikku tekitav fotosüntees umbes poole rohkem energiat kui molekulaarset hapnikku sünteesiv protsess – see tähendaks tabelis 5.1 O=O sideme tekkimisest saada oleva energia 493 kJ mol^{-1} kasutamata jätmist!

Fotosüntees ei ole ju olemuselt erinev vee elektrolüüsist, kus katoodil eraldub vesinik ja anoodil hapnik (fotosünteesis siiski vesinik ei eraldu, vaid seotakse CO_2-ga). Kunstliku fotosünteesiaparaadi saaksime, ühendades mõned fotodioodid järjestikku ja pistes traadiotsad vette. Avastaksime aga, et fotoelemente peab järjestikku ühendama üsna mitu, sest hapnik ei eraldu enne, kui potentsiaalide vahe on märgatavalt suurem kui fotosünteesis salvestuv energia 1,2 V. Elektrolüüsitav vesi soojeneb kiiresti, mis näitab, et nii lihtsas seadmes ei toimu H_2O lagundamise ning O_2 ja H_2 sünteesi reaktsioonid ühekorraga, ilma et vahepealsed „lahtitõmmatud" kõrge energiaga H ja O vormid tekiksid. Elektri jõul genereeritakse O ja H kõrge energiaga aktiivvormid, mille hilisem ümberorganiseerumine H_2 ja O_2 molekulideks toimub soojusenergia vabanemise teel. Fotosünteesis ei ole loodus saanud niisugust energia raiskamist lubada. Ökonoomne elektrolüüs, milles atomaarsete O ja H erineva laenguga

vahevormide ümbergrupeerumine toimub ilma nende vormide vabanemiseta, ongi loodusliku fotosünteesi peamine trikk, mille järeletegemine on tänapäeva „kunstliku fotosünteesi" teadusprobleemi peamine sisu.

Looduslikus fotosünteesis saab sellega hakkama reaktsioonitsentri juurde kuuluv vee lagundamise valkkompleks. See on üsna keerukas ehitis, mis on võimeline oksüdeerima – seega *põletama* – vett. Vee lagundamise energeetiliseks aluseks on reaktsioonitsentri doonorpigmendi oksüdeeritud seisundi väga positiivne (energeetiliselt madal) keemiline potentsiaal, mille tulemusena elektronid lausa iseenesest lahkuvad veelt ja maanduvad oksüdeerunud doonorpigmendil – kui vaid asjaosalised molekulid paiknevad piisavalt lähestikku. Hapnikku tootva fotosünteesiaparaadi oksüdeerunud tsentriklorofüll on nimelt üks kõige positiivsema redokspotentsiaaliga keemilisi ühendeid, mille väärtust on lausa raske mõõta, kuid see peab ületama +0,9 V.

Vee fotosünteetilise lagundamise ülesanne on keemiliselt keeruline sellepärast, et ühekorraga tuleb lagundada kaks vee molekuli, eraldades neist kokku neli elektroni. Järelejäänud atomaarsed hapnikud tuleb O_2 molekuliks ühendada ilma kõrge energiatasemega vaheseisundeid vabastamata, vältides sellega aktiivsete hapnikuvormide levitamist. Samal ajal aga viib reaktsioonitsenter elektrone eest ära ühekaupa – nii nagu valguskvandid juhuslikult saabuvad. Ilmselt on vaja laengut akumuleerida, kogudes kokku neli positiivset, ära viidud elektronist järele jäänud „auku", et need siis ühekorraga täita nelja elektroniga kahelt vee molekulilt. Niisuguse akumulaatori rolli täidavad neli *mangaani* Mn aatomit, mis on ühendatud valkstruktuuri koos kaltsiumi ja hapniku aatomitega. Vastavalt sellele, kuidas reaktsioonitsenter elektrone üle kannab, lahkuvad Mn aatomitelt elektronid ühekaupa, viies need Mn^{2+} seisundist Mn^{3+} seisundisse. Koos nelja Mn^{3+} aatomi redutseerumisega Mn^{2+} tasemele toimub kahe vee molekuli oksüdeerimine, eraldades O_2.

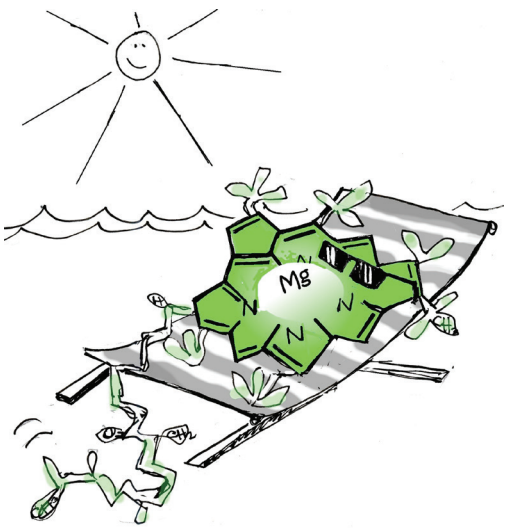
Vee lagundamise täpne molekulaarne mehhanism on siiani diskuteeritav, küll aga on ammugi teada, et O_2 eraldub tõesti fotosüsteemi iga neljanda ergastumise järel. Kord juba doonorpigmendilt aktseptorile üle kantud elektroni tagasipöördumist takistab doonorklorofülli tühja orbitaali kiire täitmine Mn aatomilt „röövitud" elektroniga, mille kohta on teada, et see toimub kiiremini kui 1 ms jooksul. Ergastusenergia kadudeta muundumise keemiliseks energiaks tagab elektroni aktseptori soodne asend, optimaalne energiavahe doonori suhtes ja oksüdeerunud doonori kiire re-redutseerimine (joonis 1).

5.3.3. Valgusenergia püüdmiseks on vaja väga palju klorofülli

Optimaalse ahela konstrueerimine elektroni ülekandeks ei olnud ainuke probleem, mis evolutsioonis tuli lahendada. Raskemgi oli kindlustada õige ajastus vee lagundamise, elektronide ülekande ja

valguskvantide saabumise vahel: näiteks Mn-akumulaator „tühjeneb“ iseenesest mõne sekundiga, kaotades eelnenud elektronist jäänud positiivse laengu, kui järgmine kvant ei saabu küllalt ruttu. Looduses on valguse tugevus ööpäeva jooksul väga muutlik, samuti oleneb see pilvisusest. Probleeme lisab veel konkurents taimede vahel, kus naaber püüab naabri eest kvante püüda. Selgel päeval saabub Päikeselt umbes 2 mmol fotosünteesiks sobivaid kvante $m^{-2}\ s^{-1}$ ehk $2 \cdot 6{,}23 \cdot 10^{20}$ kvanti $m^{-2}\ s^{-1}$, sügavas varjus aga on see voog 10 kuni 100 korda nõrgem.

Klorofülli molekulis valgust püüdva tetrapürrooliringi läbimõõt on umbes 1 nm, pindala seega 10^{-18} m^2. Heledas päikesevalguses tabab üht klorofülli molekuli 200 kvanti s^{-1}, varjus aga palju vähem. Oma 1 nm mõõduga on klorofülli molekul punase valguse lainepikkusest 680 korda väiksem. Raadiotehnikast on hästi teada, et efektiivne antenn peaks olema umbes pool püütava elektromagnetilise kiirguse lainepikkusest. Kui antenni mõõt on vähem kui sajandik lainepikkusest – nii nagu on klorofülli molekul võrreldes püütava valguskvandi lainepikkusega –, jääb selle efektiivsus väga madalaks. Nii see ongi: klorofülli molekul töötab valguse püüdjana efektiivsusega umbes 1% nendest kvantidest, mis arvutuse kohaselt tema ristlõiget läbivad. Nii väikese efektiivsuse juures ergastuks tsentriklorofüll ainult kuni 2 korda sekundis, varjus veel palju harvemini. Nagu öeldud, on vee lagundamiseks kvantide energiat koguval Mn aatomitest akumulaatoril sisemise tühjenemise aeg mõni sekund. Nii et kui tsentriklorofülli külge oleks ühendatud see 4 Mn kompleks, siis nelja elektroni laengu kogunemine oleks paratamatult seotud suurte kadudega ja oleks varjuvalguses lootusetu – kui arvestada vaid nende kvantidega, mis tabavad otseselt tsentriklorofülli.



Klorofüll püüab valgusenergiat.

Isegi kui leppida madala kvantsaagisega, on veel teinegi põhjus, miks valgusenergia püüdmist ei saa ainult tsentripigmendi hooleks jätta. Iga tsentripigmendi juures peab paratamatult olema suur valkkompleks, mis hoiab kindlas asendis nii doonorpigmenti kui ka elektroni aktseptorit, pluss veel teinegi kompleks, mis lagundab vett ja söödab oksüdeerunud pigmendile ette järgmise elektroni. Kui klorofülli molekulmass on 1 kDa (umbes 1000 vesiniku massi), siis valgud, mille ülesandeks on tsentris doo-

norit ja elektroni aktseptorit paigal hoida ning vee lagundamist kindlustada, on kokku suuremad kui 500 kDa. Niisuguse raskekaalulise konstruktsiooni ehitamine iga klorofülli juurde oleks mõeldamatu, sest esiteks hakkaks see valgumass takistama CO_2 ja O_2 difusiooni, teiseks on suvi liiga lühike, et taim jõuaks nii palju valku valmis ehitada. Paratamatult on taimedel tulnud oskuslikult kasutada kvantmehaanikat – et ühendada mitusada klorofülli molekuli ühtsesse valgust püüdvasse *antennikompleksi* niimoodi, et igaühe püütud ergastus kanduks edasi naabrile ja sealt lõpuks tsentriklorofüllile.

Klorofülli kui pigmendi eriline omadus on ergastusseisundi suhteliselt pikk eluiga, mis lahjas eetri- või atsetoonilahuses (klorofüll on hügrofoobne, vees ei lahustu) kestab umbes 5 ns. Nagu juba selgitatud, on elektroni energia üleminek molekuli soojusenergiaks takistatud tekkiva väga kõrge lokaalse temperatuuri tõttu. Kvantmehaaniliselt on võimalik veel teinegi ergastusest vabanemise viis – energia väljakiirgumine fluorestsentsi kvandina (näidatud ka joonisel 5.1). Lahuses klorofüll fluorestseerib väga tugevasti, sest niimoodi lahkub ergastus pea kolmandikul juhtudest. *Dissipatsioon* (soojuseks muundumine) ja *fluorestsents* on mõlemad suhteliselt raskelt tekkivad, väikese tõenäosusega protsessid, nii et need lõpetavad ergastusseisundi alles suhteliselt pika aja möödudes – klorofülli lahuses 5 ns pärast.

Aga ergastuse eluiga on nii pikk ainult lahjas lahuses, kus ergastatud klorofülli põrge ergastamata naabriga on vähetõenäone. Kui kontsentreeritud lahuses niisugune põrge toimub, siis tekib momentselt uus kvantmehaaniline süsteem, kus ergastuse energia jaguneb kahele klorofüllile, mis tunduvalt suurendab dissipatsiooni tõenäosust. See demonstreerib järjekordset vastuolu, mis loodusel on tulnud ületada fotosünteesiaparaati konstrueerides: *valguse edukaks püüdmiseks peab klorofülli olema palju, aga ometi ei tohi neid molekule üksteisele ligi lasta, sest põrge kustutaks ergastuse* enne, kui seda fotosünteesiks kasutada on saanud. Ka siin on lahenduse pakkunud Elu eriline võime funktsionaalselt tähtsaid molekule ruumis otstarbekalt paigutada ja oma kohtadel hoida.

Nii nagu tsentriklorofüll on kindlas asendis seotud suure valkkompleksiga, nii on valguga seotud ka teised, niinimetatud antenniklorofüllid. Erinevus on ainult selles, et antennis on ülesanne palju lihtsam – pigmendi molekulid tuleb hoida kindlal vahekaugusel üksteisest eemal, vältimaks nendevahelist põrget soojusliikumises. Samal ajal aga on klorofüllid paigutatud siiski nii tihedalt, et elektroni ergastuse tõttu suuremaks paisunud orbitaal ulatub naabrile juba päris lähedale, vast ehk ühe nm kaugusele. Selle tulemusena tekib uus võimalus ergastusest vabaneda: võnkeenergia (*aga mitte elektron*!) kandub kiiresti üle naaberklorofüllile, kus ergastub juba tolle naabri elektron. Niisugune ergastuse ülekande võimalus esineb vaid hästi korrastatud struktuurides – nagu seda on kristallid ja fotosünteesivad organismid – kus molekulide omavaheline

paigutus on kindlalt fikseeritud, dissipatsiooni soodustavad molekulidevahelised põrked aga on välditud. Kuna see ülesanne on siiski lihtsam kui reaktsioonitsentril, läheb klorofülli asukoha ja asendi fikseerimiseks antennisüsteemis vaja vaid umbes 2 kDa valku pigmendi molekuli kohta (umbes 30 kDa valk fikseerib 15 Chl asukohad).

Niimoodi ongi konstrueeritud fotosünteesis valgust neelavad kompleksid, milles ühe valguga on seotud üle kümne pigmendi molekuli. Niisugused „multipigmendid" kombineeruvad ühildudes veel omavahel, mille tulemusena tsentriklorofülli ümbritseks nagu suur, umbes 200 klorofülli molekulist ehitatud *valgust püüdev kompleks* (*light harvesting complex*, LHC), mida sageli nimetataksegi *antennikompleksiks*. Ükskõik millises individuaalses klorofüllis kvant esialgu neeldub, ergastus lahkub sellest molekulist imekiiresti, kuid ei dissipeeru, vaid jätkab hüplemist pigmendi molekulilt molekulile. Oma eluea – mõne nanosekundi – jooksul jõuab ergastus läbi teha tuhandeid hüppeid, külastades seejuures (pool-)juhuslikult ka tsentriklorofülli. Kui see ei juhtu just esimesel külaskäigul, siis mõnel järgmisel neist toimub tsentriklorofülli *foto-oksüdeerumine* – see on elektroni lahkumine, mis kustutab ergastuse, muundades selle energia aktseptorile ülekantud elektroni energiaks, pluss veidi soojust.

Võrreldes lahja lahusega on niisuguses antennikompleksis dissipatsiooni võimalus siiski veidi suurem, nii et taimedes on klorofüllidel ringihüpleva ergastuse maksimaalne eluiga umbes 2 ns, mitte 5 ns nagu lahjas eetrilahuses. Eluiga jõuab maksimaalse kestuseni siis, kui reaktsioonitsenter ei ole millegipärast võimeline elektroni üle kandma – näiteks sellepärast, et eelmisena ülekantud elektron ei ole jõudnud veel aktseptorilt edasi liikuda ja on raja blokeerinud. Sellisel juhul on ergastuse kustumise lõpp-põhjuseks kas fluorestsents või dissipatsioon, milleni jõutakse umbes 2 ns (2000 ps) möödumisel. Kui aga reaktsioonitsenter on valmis elektroni üle kandma, juhtub see juba keskmiselt 300 pikosekundiga: selle aja jooksul realiseerub juhuslikult üks niisugune tsentriklorofülli ergastus, mille tulemusena elektron sellelt lahkub. Niisuguselt suurelt ühendantennilt saabub ergastus tsentriklorofüllile umbes 200 korda sagedamini kui tsenter ise suudaks ergastust püüda, seega eredas valguses umbes 400 korda sekundis. Et tagada fotosünteesi maksimaalne efektiivsus, peaksid niisama kiired olema ka elektronide edasikandjad – nii see, mis eemaldab aktseptorilt sinna saabunud elektroni, kui ka see, mis asendab doonorpigmendilt lahkunud elektroni veelt võetuga.

Siiski, eriti just looduslikes stressitingimustes juhtub, et valguskvandid saabuvad sagedamini kui elektronid eest ära liikuda jõuavad. Fotosünteesi *elektroni transpordi ahelas* võib elektronide liikumine aeglustuda paljudel põhjustel – kasvõi näiteks siis, kui kõrge temperatuuri tõttu kahjustuvad vett lagundavad valksüsteemid. Ent kas on võimalik,

et tühjeneb elektronide allikas või täitub elektronide vastuvõtja? Taimedes on elektronide esmaseks allikaks vesi ja tihti viidatakse veepuudusele kui stressitegurile. Ometi ei ole põud mitte kunagi nii suur, et vett ei jätkuks selle oksüdeerimiseks (välja arvatud ehk kuivades samblikes). Juba ammu enne, kui veesisaldus langeb nii madalale, et see hakkaks piirama elektronide doonori funktsiooni, hakkab see piirama elektronide aktseptori kättesaadavust. See tundub esialgu paradoksaalne, kuid on seotud süsihappegaasi kui elektronide lõppaktseptori kättesaadavusega, mida vaatleme järgnevalt.

5.3.4. Substraadi CO_2 kontsentratsioon on madal

Süsihappegaas CO_2 on fotosünteesi lähteaine ehk substraat, millele lõppkokkuvõttes kantakse üle veest eraldatud elektronid. Et see saaks toimuda, peab CO_2 molekul juhusliku soojusliikumise toimel difundeeruma välisõhust fotosünteesivatesse rakkudesse ja leidma seal üles vastava ensüümi reaktsioonitasku, mis seob CO_2 molekuli molekulaarkompleksi, mida on võimalik taandada sellele elektrone üle kandes – see ensüüm on ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaas/oksügenaas ehk Rubisco (alajaotused 6.7 ja 6.9). Difusiooni kiiruse määravad kontsentratsioonide erinevus alg ja lõppasukoha vahel, difusiooniraja pikkus ja laius ning individuaalse molekuli edasikandumise kiirus.

Alajaotuses 4.3 tutvusime õhu komponentide kontsentratsiooniga, arvestades gaaside oleku põhiseadust: kui toatemperatuuril ühe mooli gaasi ruumala on 24,04 l, siis ühes liitris on 1 / 24,04 = 0,042 M = 42 mM õhku. Hapniku kontsentratsioon on siis 0,21 · 42 = 8,82 mM ja CO_2 kontsentratsioon õhus on 0,000400 · 42 = 0,0168 mM = 17 μM. Fotosünteesi jaoks on madal substraadi CO_2 kontsentratsioon üks tähtsamaid selle protsessi kiirust piiravaid tegureid, sest difusiooni põhjustav kontsentratsioonide erinevus välisõhus ja leheraku sees on tüüpiliselt umbes 10 μM, sel ajal kui paljude metaboliitide jaoks ulatub see mM väärtuseni ehk on sada korda suurem.

Järgmise piirava tegurina tuleb kõne alla molekuli soojusliikumine kui difusiooni kiiruse määraja. Alajaotuses 4.6 leidsime, et molekulide kiiruse ruutkeskmine väärtus on toatemperatuuril 410 m s^{-1}, mis oleks väga kiire, kui molekulid oma edasiliikumisel üksteist ei takistaks. Arvestades molekulide paiknemise tihedust ja nende ristlõike pindala, võib arvutada, et kahe põrke vaheline molekuli vaba tee pikkus õhus on umbes 100 nm. Vastavalt sellele ei liigu ükski molekul algpunktist lähtudes sirgjooneliselt, vaid pidevalt põrgates võib teda leida teatud tõenäosusega veel mingis keras, mis ümbritseb lähtepunkti. Seetõttu iseloomustataksegi difusiooni kiirust konstandi *D* abil, mille dimensioon on m^2 s^{-1} ja mis näitab, *mitu* m^2 s^{-1} *suureneb selle kera pindala, mille sees võib veel leida ajahetkel* 0 *tsentrist lähtunud molekuli*. Difusiooni kiiruse määrab mitte ainult molekuli enese liikumise kiirus – mis on üks ja seesama nii gaasis, vedelikus kui ka tahkises, kui

vaid temperatuur on seesama –, vaid ka molekuli vaba tee pikkus. Kuna *vedelikus on efektiivne vaba tee pikkus umbes kümme tuhat korda lühem kui noormaalrõhul gaasis*, siis vastavalt väheneb ka difusiooni kiirus, niipea kui molekul satub õhust raku vedelikku. Seetõttu peab nende organite struktuur, mille kaudu toimub gaaside sisenemine organismi – nagu taimedel lehed ja loomadel kopsud – võimaldama difusiooni gaasis nii pikalt ja vedelikus nii lühidalt, kui vähegi võimalik. Rusikareegli kohaselt ei tohiks difusioonitee pikkus vedelikus ületada mõnd mikromeetrit. Sellele vastavalt on nii taimelehe kui ka loomadel kopsude siseehitus väga poorne, maksimeerides CO_2 ja O_2 molekulidele gaasis läbitava teepikkuse ja minimeerides raku vedelikus difusiooni abil läbitava teepikkuse.

5.4. Fotosünteesiaparaadi üldine ehitus

Kui alajaotuses 5.3 vaatlesime üldisi põhimõtteid, mille järgi pidi fotosünteesiaparaat evolutsioneeruma, siis selles lõigus tutvume konkreetsema juhuga – taimede fotosünteesiga. Fotosünteesivaid organisme on palju ja igaühel neist on iseloomulikke erinevusi fotosünteesiaparaadi ehituses vastavalt sellele, kuidas evolutsioon on arvestanud alajaotuses 5.3 kirjeldatud põhimõtteliste vajadustega. Siinkohal vaatleme siiski peamiselt rohelist taime, mis on kõige levinum ja inimesele majanduslikult kasulikem fotosünteesiv organism.

5.4.1. Taimede lehed ja õhulõhed

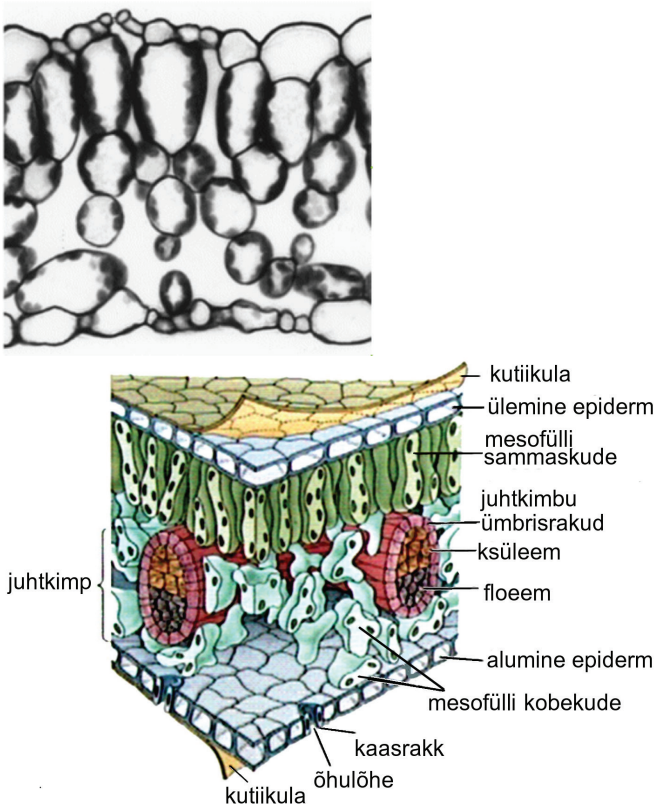
Üks Elu dilemmasid on olnud elukoha küsimus – kas valida vesi või õhk. Elu energiaringe kaks peamist substraati – CO_2 fotosünteesi (*anabolismi*) osas ja O_2 hingamise (*katabolismi*) osas – on mõlemad gaasilised ained. Ainevahetuse evolutsioonis on alati tulnud arvestada, et organismi energeetiline võimsus – seega edukus konkurentsis – on lõppkokkuvõttes määratud nende kahe substraadi liikumise kiirusega keskkonna ja raku vahel, kusjuures see liikumine on paratamatult difusiooniprotsess – molekulide soojusliikumine, millel puudub kindel suund. Tingituna molekulide tihedast paigutusest, on difusioon vees umbes 10 000 korda aeglasem kui õhus. Seega tuleks põhimõtteliselt vältida pikka difusiooniteed vedelikus ja paigutada rakud gaasikeskkonnale nii lähedale kui võimalik. Difusiooniprobleemide tõttu ei olegi olnud ookeanide vees võimalik tiheda asustuse tekkimine. Suuremad (võimsamad) heterotroofsed organismid peavad pidevalt liikudes kontakteeruma järjest uuenevate veehulkadega, et neid tühjendada seal lahustunud O_2-st ja väljutada sinna oma CO_2 ülejäägid. Või siis käima perioodiliselt veest väljas õhku hingamas nagu näiteks vaalad. Elusaine suurima võimaliku tiheduse merevees määrab lõppkokkuvõttes gaaside vahetus läbi veepinna – vastavalt keha suurusele peab iga kala kohta olema reserveeritud kindel veepinna suurus, läbi mille hapnik pääseb õhust vette. Olukorda leevendavad vees kasvavad taimed, kellele

aga on samasuguseks probleemiks CO_2 kättesaadavus, mida jällegi soodustavad seda gaasi eraldavad heterotroofid. Nii ongi iga veekogu poolkinnine süsteem, milles toimub nii sisemine $O_2 \rightleftarrows CO_2$ ringlus autotroofide ja heterotroofide vahel kui ka pinna kaudu nende gaaside vahetus välisõhuga.

Veest väljudes jõudis elu õhule palju lähemale. Põhimõtteline reegel, et mingile hulgale elusale ainele peab vastama mingi pindala, läbi mille CO_2 ja O_2 difundeeruvad, jäi siiski kehtima. Vastavalt sellele on suuremates elusolendites alati mingi osa poorselt organiseeritud rakke, mis moodustavad väga suure õhule eksponeeritud pinna, nagu see on kopsudes. Neis rakkudes on gaaside difusioonitee vedelikus viidud miinimumini, olles sageli mikromeetri suurusjärgus. Taimedes on suurepinnaliseks organiks lehed. Ühe ruutmeetri maapinna kohal kasvab tihedas taimkattes 3–5 m^2 lehepinda. Lehe sisemus on samuti poorne, nii et lehe mesofülli rakkude kogupindala on veel oma viis korda lehe pinnast suurem. Suur pindala on vajalik CO_2 ja O_2 kiireks difusiooniliseks transpordiks läbi rakkude õhu-vedeliku piirpinna.

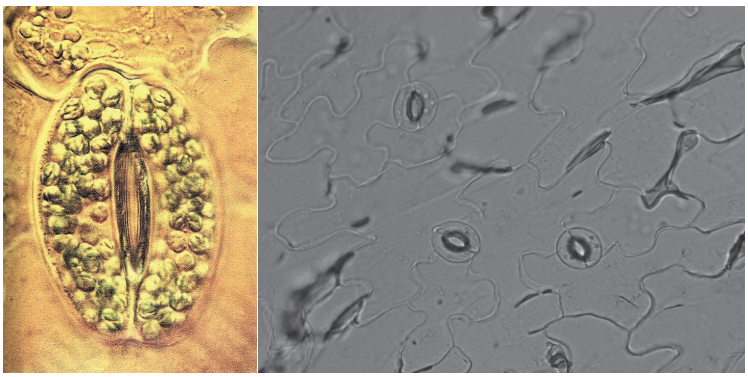
Kui juurtes on mineraalide sisenemine taime range keemilise kontrolli all, siis lehtede ja õhu vaheline ainevahetus ei ole sugugi nii hästi organiseeritud. Lehe rakud ei ole õppinud kõiki kemikaale identifitseerima ja kontrollima nende transporti vastavuses nende molekulaarse olemusega. Niisugused lihtsad, kuid tähtsad molekulid nagu CO_2, O_2 ja H_2O liiguvad difusiooni teel, sõltudes molekuli ehitusest vaid niivõrd, kuivõrd see mõjutab difusiooni kiirust. Difusiooni kiirus võib erineda vaid tänu sõltuvusele molekuli massist ja ainete erinevale kontsentratsioonile. Seega, kui difusioon võimaldab fotosünteesi käigus süsihappegaasil välisõhust lehe rakkudesse siseneda, siis paratamatult on ka veeauru molekulidel võimalik lehest väljuda. Et veeauru väljapääs lehest ja süsihappegaasi sissepääs lehte toimuvad suurel määral ühte ja sedasama rada mööda, tuleb piltlikult öeldes iga lehte sisse pääseva CO_2 eest „tasuda“ 100–200 H_2O molekuli väljumisega. Umbes sajakordne voogude erinevus tuleb sellest, et veeauru kontsentratsioonide vahe difusioonitee otstel on suurem kui süsihappegaasi kontsentratsioonide vahe – kui CO_2 kontsentratsioon õhus on umbes 4/100 protsenti, siis veeauru kontsentratsioon lehe rakkudevahelises ruumis ulatub mõnikord 4 protsendini.

Vaatleme nüüd taimelehe ehitust detailsemalt. Lehe ristlõikes on tüüpiliselt 5–7 rakukihti, millest välimistes on rakud tihedalt kõrvuti. Need on *epidermid*, mis moodustavad *gaasikindla* kihi lehe ülemisel ja alumisel küljel (joonis 5.7). Gaaside läbilaskvust – peamiselt aga vee aurumist epidermi rakkude välispinnalt – aitab veelgi vähendada vahataoline kattekiht *kutiikula*. Siiski, osa epidermi rakke on teistest erinevad, moodustades õhulõhed, milles kaks *sulgrakku* kaarduvad neerukujuliselt, jättes enda vahele õhupilu (joonis 5.8).



Joonis 5.7. Taimelehel on fotosünteesiks sobiv ehitus: suur pindala valguse püüdmiseks, õhuke ja poorne siseehitus CO_2 ja O_2 kiireks difusiooniks, õhulõhed reguleerivad vee aurustumist ja CO_2 sisenemist, juhtsooned transpordivad vett juurde ja suhkrulahust välja. Ülemine paneel on on vaade mikroskoobis, alumine on kunstniku ettekujutus.

Õhulõhesid võib olla mitmeid tuhandeid lehe ruutsentimeetri kohta ja olemuselt on need gaaside liikumise kontrollpunktiks välisõhu ja taimelehe piiril, mis määrab veeauru väljapääsu taimelehest ja süsihappegaasi sissepääsu sinna. Õhupilu laius on muutlik, suurenedes koos turgor-rõhuga sulgrakkudes. Suurema siserõhu juures sulgraku välimine, epidermis naaberrakkudega külgnev sein venib, õhupiluga külgnev sein aga on paksem, kaardudes ja tekitades suuremas turgoris sulgrakule kaarjama neeru kuju, mis laiendab kahe sulgraku vahele jäävat õhupilu. Turgor-rõhk sulgrakkudes on seega üks tähtsamaid fotosünteesi kiirust reguleerivaid parameetreid, sest kui see suureneb, siis õhupilu laieneb ja süsihappegaas pääseb kergemini lehte. Kui turgor väheneb, siis õhulõhe sulgub, peaaegu täielikult blokeerides gaasivahetuse lehe mesofülli rakkude ja välisõhu



Joonis 5.8. Niisuguseid õhulõhesid on taimelehel tuhandeid ruutsentimeetril, võimaldades süsihappegaasi sissepääsu ning hapniku ja veeauru väljapääsu difusiooni teel. Veedefitsiidi korral õhulõhed sulguvad, kaitsmaks taime veekaotuse eest, kuid samal ajal takistades fotosünteesi. Vasakul: õhulõhedes on palju kloroplaste. Paremal: avatud õhulõhed *Arabidopsis thaliana* lehe pinnal.

vahel. Turgor-rõhk õhulõhe sulgrakkudes on kontrollitud aktiivsete ioonipumpade abiga. Kaaliumi K^+-ioonide aktiivne sissepumpamine ja õunhappejäägi negatiivsete ioonide väljumise selektiivne regulatsioon on peamiseks põhjuseks, mis muudab õhulõhede avatust olenevalt valguse intensiivsusest ja süsihappegaasi kontsentratsioonist. Tähtsat reguleerivat rolli omab seejuures hormoon *abstsiishape*. Eestis uuritakse õhulõhede regulatsioonimehhanismi Tartu Ülikoolis professor Hannes Kollisti töörühmas.

Õhulõhede peamine ülesanne on takistada vee liigset auramist. See, et samal ajal on takistatud ka süsihappegaasi ligipääs mesofülli rakkudele, on paratamatu kaasnähtus. Nagu öeldud, on CO_2 ja veeauru liikumisel taimelehes piltlikult tegu kaubavahetusega, kus selleks, et võimaldada ühe CO_2 molekuli ligipääs, tuleb tasuda 100–300 vee molekuli välja laskmisega. Olukorras, kus vee juurdevool maapinnast on takistatud, ei jää taimel oma rakkude siserõhu (turgori) säilitamiseks muud üle, kui tõmmata koomale või sulgeda õhulõhed. Põuaperioodil aga on taevas tavaliselt selge ja päike särab kogu jõust. See on vastuoluline olukord, mis ongi taimede jaoks kõige sagedasem stressiseisund. Kuigi taim on suuteline takistama täielikku ärakuivamist õhulõhede sulgemise teel, toimub see elektroni aktseptori juurdepääsu takistamise hinnaga. Samal ajal ei ole taim võimeline takistama valguse neeldumist klorofüllis, vaid ergastusenergia lagundab vett, produtseerides elektrone maksimaalse kiirusega. Tulemuseks on stressiseisund, kus peaaegu kõik elektroni aktseptorid on redutseeritud. Sellest tingitud kontrollimatud reduktsiooniprotsessid kahjustavad fotosünteesiaparaati ennast. Nähtus on tuntud *fotoinhibitsiooni* nime all ja seisneb selles, et reaktsioonitsentri komponente siduv valk saab

kahjustatud ja tsenter vajab parandamist (lõik 5.7.2).

Et kvantitatiivselt mõista taimelehe difusioonilist ainevahetust, arvutame siin läbi näidisülesande õhulõhesid läbiva gaasivoo kohta.

Taimelehel on 5000 õhulõhet 1 cm^2 kohta. Iga õhulõhe ava on 10 µm pikk ja 5 µm lai, kanali pikkus risti läbi epidermi on 10 µm. Kui suur saab maksimaalselt olla fotosünteesis CO_2 assimilatsiooni kiirus, µmol CO_2 m^{-2} s^{-1}, kui õhus on CO_2 kontsentratsioon 14 µM ja lehe rakkudevahelises õhuruumis 6 µM? CO_2 difusioonikonstant õhus on 0,16 cm^2 s^{-1}.

Kõigepealt pöörame tähelepanu difusioonikonstandi ühikule. Ajaloolistel põhjustel ja arvestades arvulist mugavust, antakse difusioonikonstandi väärtused tabelites ühikutes cm^2 s^{-1}, mis ilmselt ei ole SI-süsteemne ühik. Teisest küljest ei ole ka molaarsus, M, süsteemne ühik ja mõlemad tuleks viia meetri baasile – mis muudaks difusioonikonstandi väärtuse arvuliselt 10 000 korda väiksemaks. Seetõttu on võimalik kompromissina säilitada cm pikkuse ühikuna, arvestades et kontsentratsioon µM säilitab sellesama arvulise väärtuse, kui ühik on nmol cm^{-3}. Vastavalt siis õhulõhede mõõdud esitatakse sentimeetrites ja arvutusvalem näeks välja nii:

$$A = n \cdot D \cdot \frac{(C_o - C_i)xy}{l} \quad \text{ehk}$$

$$A=5000\cdot 0{,}16\cdot \frac{(14-6)\cdot 10\cdot 10^{-4}\cdot 5\cdot 10^{-4}}{10\cdot 10^{-4}} = 3{,}2. \qquad (5.5)$$

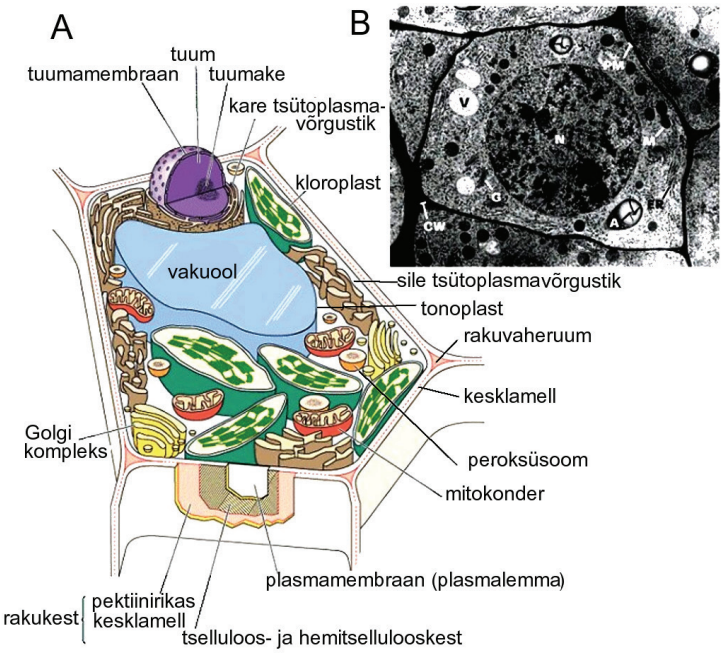
Valemis 5.5 arvutatakse difusioonivoog läbi ühe õhulõhe ja korrutatakse õhulõhede arvuga cm^2 kohta n = 5000. Järgnev kordaja on CO_2 difusioonikonstant õhus D = 0,16 cm^2 s^{-1}. Lugejas esineb kontsentratsioonide vahe difusioonitee otstel: leheväline kontsentratsioon C_o = 14 miinus lehesisene kontsentratsioon C_i = 6 nmol cm^{-3}. Järgnev osa lugejast on ühe õhulõhe ristlõike pindala, pikkus x korda laius y, cm^2, nimetajas aga on difusioonitee pikkus l, cm.
Difusioonivoo A ühikuks tuleb

$$\frac{cm^2\cdot nmol\cdot cm\cdot cm}{cm^2\cdot s\cdot cm^3\cdot cm} = \frac{nmol}{cm^2\cdot s}.$$

Ülesandes nõutud ühikutes oleks seesama väärtus 3,2 · 10 000 / 1000 = 32 µmol m^{-2} s^{-1}. Umbes nii suur ongi fotosünteesi kiirus tugevasti valgustatud lehes. Selles valemis jätsime lihtsuse mõttes arvestamata lisanduva difusioonitakistuse, mis on seotud CO_2 molekulide koondumisega vabast õhust õhulõhede otste juurde (joonis 6.6).

5.4.2. Lehe mesofüll ja taimeraku ehitus

Epidermide vahele jääb 3–5 kihti rakke, mis moodustavad lehe sisemise koe *mesofülli* (joonis 5.7). Taimerakkude omapära võrreldes loomarakkudega on see, et nende keskosa täidab *vakuool*, mis toimib panipaigana metabolismi reservainetele ja ka jääkainetele (joonis 5.9).

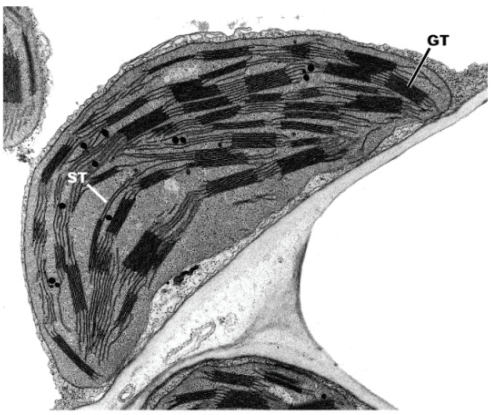


Joonis 5.9. Taimeraku ehitus. Rakku ümbritseb tselluloosist ja pektiinist rakukest, mis avaldab vastupanu turgor-rõhule. Raku keskosa täidab vakuool, mis on tsütoplasmast eraldatud tonoplasti membraaniga. Fotosüntees toimub kloroplastides, mis täiskasvanud rakus on tihedasti vastu raku seina surutud, hingamine toimub mitokondrites kloroplastide taga (pildil on noor rakk, millel on väike vakuool).

Vakuooli piirab *tonoplast* – membraan, mis toimib vaheseinana vakuooli ja seda ümbritseva tsütoplasma vahel. Raku elusaks osaks on *tsütoplasma*, milles asuvad elusrakule omased organellid ja struktuurid, sealhulgas taimerakule eriomased *kloroplastid*. Tsütoplasmat ümbritseb rakumembraan – *plasmalemma*. Väljaspool plasmalemmat – kiulise ehitusega rakuseina sees – on vaid suhteliselt lahja toitainete lahus, mis on märgavate pindpinevusjõudude toimel *ksüleemi* juhtetorude kaudu juurtest üles imbunud. Viimane fakt on oluline erinevus loomaja taimerakkude vahel, sest loomarakkudest väljaspool on ruum täidetud osmootselt aktiivse lahusega, milles ioonide kontsentratsioon vastab füsioloogilisele lahusele. Seetõttu ei esine loomses koes suuri osmootse rõhu erinevusi rakusisese ja rakuvälise vedeliku vahel. Taimses koes aga, vastupidi, on tüüpiline rakusisene osmootne rõhk umbes 0,8 MPa (8 baari), samal ajal kui väljaspool rakku on see väga madal. Et kaitsta end lõhkemise eest nii kõrge siserõhu toimel, omavad taimerakud veel *rakuseina*. See on tselluloosikiududest ja pektiinist koosnev poorse ehitusega kattekiht, mis difusiooni hõlbustamiseks ei ole leherakkudel

paksem kui 0,5 µm. Vartes ja eriti puutüvedes paksenevad rakuseinad sedavõrd, et moodustavad tugeva toe võrale ja selle lehestikule. Need taimekoed, mis veepuuduse tõttu nähtavalt närtsivad, hoiavad oma kuju vaid tänu rakkude osmootsele siserõhule – *turgorile*.

Tugevas turgoris lehe mesofüllirakud moodustavad poorse struktuuri nagu hulk täispuhutud paberkotikesi, jättes endi vahele õhuruumi umbes 30% koguruumalast. See võimaldab läbi õhulõhede sisenenud süshihappegaasil kiiresti ja ühtlaselt difundeeruda kõigi mesofüllirakkudeni. Viimaste tsütoplasmas paiknevad *organellid*, millel on metabolismis kindlad ülesanded. Tsütoplasma organellidevahelist osa nimetatakse *tsütosooliks*. Organellide metabolism suhtleb tsütosooliga, organellid suhtlevad omavahel tsütosooli kaudu.



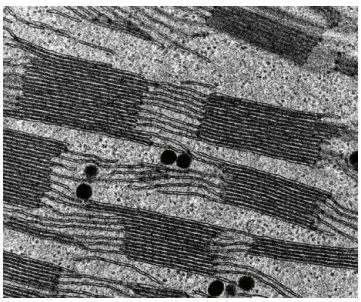
Joonis 5.10. Fotosüntees toimub kloroplastis. Kloroplast on mõne mikromeetri pikkune neerukujuline organell, mille vakuool surub turgori tõttu vastu rakumembraani taga asetsevat rakuseina. Kloroplastis on tihe membraansüsteem – *tülakoidid*, tülakoidide vahel on *strooma*. Valguse neeldumine, vee lagundamine ja elektronide ülekanne toimuvad valkkompleksides membraanide sees, elektronide vastuvõtja $NADP^+$ ja ATP süntaas asuvad stroomas membraanide pinnal.

5.4.3. Kloroplastid

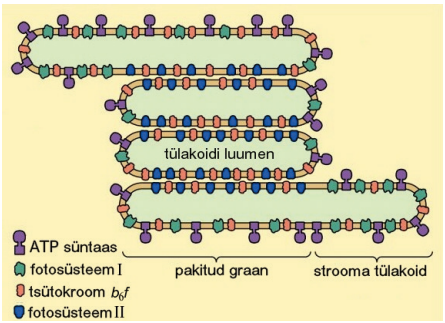
Taimelehe mesofüllirakkudes asuvad umbes 2–5 µm mõõtudega neerukujulised organellid – *kloroplastid*. Fotosüntees toimub kloroplastides (joonis 5.10). Difusioonitakistuse vähendamiseks surub vakuool tsütoplasma koos selles paiknevate kloroplastidega tihedalt vastu rakumembraani ja selle taga asuvat rakuseina, nii et difusioonitee pikkuseks rakkudevahelisest ruumist läbi rakuseina ja membraanide kuni kloroplasti sees paikneva süsihappegaasi siduva ensüümini jääb ainult umbes 1 µm.

Kloroplasti ümbritseb kahekihiline membraan (kuigi mõne ettekujutuse kohaselt tuleks välimine membraan lugeda kuuluvaks tsütosoolile, sisemine aga kloroplastile). Selles paiknebki suurem osa regulaatoreid ja valkkomplekse, mis reguleerivad kloroplasti ja tsütosooli vahelist ainevahetust. Siinkohal jätame vaatluse alt välja plastiidide jagunemise ja sünteesiga seotud protsessid, keskendudes valmisoleva fotosünteesiaparaadi struktuurile ja funktsioonile.

Kloroplasti sees on tihe keerukas membraansüsteem – *tülakoidid* (joonis 5.11). Tülakoide ümbritseb elektronmikroskoobis nähtava struktuurita keskkond – *strooma*. Kohati paiknevad



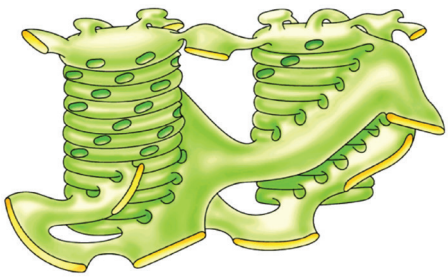
Joonis 5.11. Osa tülakoide on tihedasti pakitud, neis on peamiselt fotosüsteem II ja tsütokroom b_6f. Teine osa on hõredamalt stroomale avatud, neis on fotosüsteem I ja tsütokroom b_6f.



Joonis 5.12. Tülakoidi membraanides asuvad valgust neelavad fotosüsteemid I ja II ja nendevahelised elektronikandjad plastokinoon, tsütokroom b_6f, plastotsüaniin, samuti ka NADP reduktaas ja ATP süntaas. CO_2 sidumise ja taandamise reaktsioonid aga toimuvad tülakoidide vahel asuvas stroomas.

tülakoidid hõredamalt, olles laialdaselt kontaktis stroomaga; neid nimetatakse *strooma tülakoididеks*. Teine osa tülakoide on tihedalt kokku pakitud, nii et iga membraan kontakteerub pigem naabermembraaniga kui stroomaga. Neid nimetatakse pakitud ehk *graana tülakoididеks*. Pakkimise funktsionaalne mõte ei ole päris selge. On leitud, et pakitud tülakoidides on rohkem *fotosüsteemi II* (PSII) valkkomplekse, strooma tülakoidides aga leidub peamiselt *fotosüsteem I* (PSI) (joonis 5.12). See oleks kooskõlas vajadusega viia PSI läbinud elektronid membraanis paiknevatelt kandjatelt üle lahustunud elektronikandjatele stroomas, kus toimub süsiniku taandamine. Joonisel 5.11 kujutatu ei anna aga õiget ettekujutust, sest elektronmikroskoobi foto on vaid üks läbilõige tülakoidide süsteemist. Kui niisuguseid läbilõikeid teha palju järjestikku, siis saab kokku panna tülakoidide ruumilise pildi (joonis 5.13).

Tülakoidid moodustavad keeruka struktuuri, mis kokkuvõttes kujutab endast kahte ruumiosa – tülakoidisisene osa ehk *luumen* ja tülakoidiväline strooma. Pakitud ehk graana tülakoidid moodustavad nagu torni üksteise peale asetatud müntidest, ainult et neil ketastel on sisemine struktuur. Strooma tülakoidide kaudu on üksikute pakitud tülakoidide luumenid omavahel ühendatud. Võimalik, et luumen moodustab ühtse

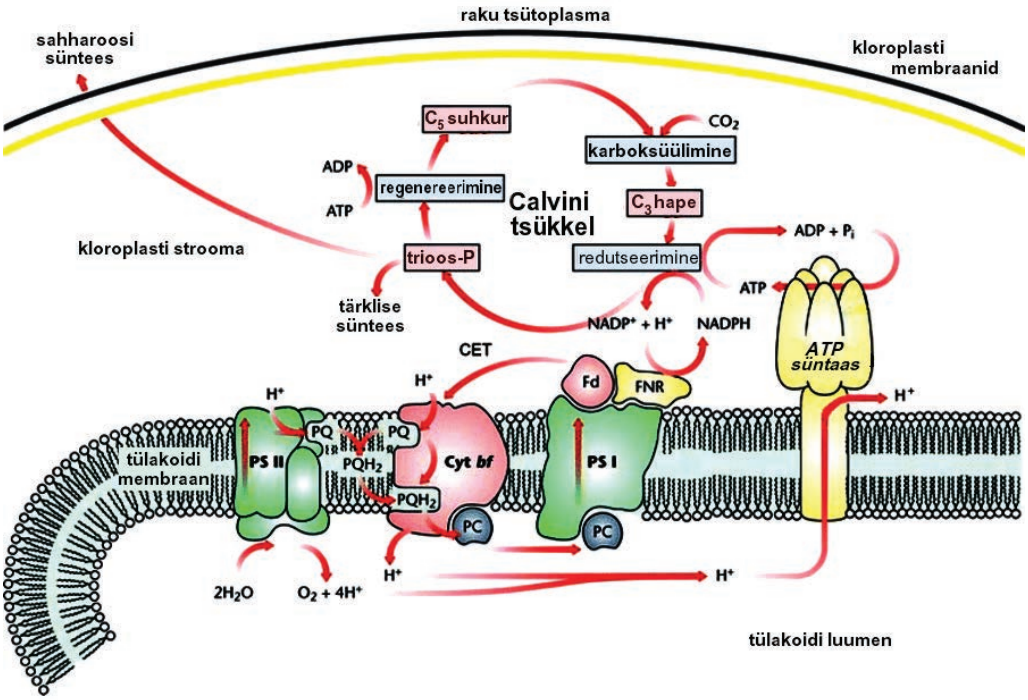


Joonis 5.13. Tülakoidi membraansüsteem moodustab sisemise ruumiosa – *luumeni* – mis on stroomast membraaniga eraldatud. Luumeni ja strooma vahel tekib prootonite H^+ kontsentratsiooni gradient, mis energiseerib ATP sünteesi.

ruumi, mis on ühenduses kloroplasti sise- ja välismembraani vahelise ruumiga – niisugune struktuur oleks sarnane mitokondri kristade struktuuriga. Kaks omavahel väga suure membraanipinnaga eraldatud ruumi – strooma ja luumen – annavad võimaluse tekitada nende ruumiosade vahel prootonite elektrokeemilist gradienti, mille energia toetab ATP sünteesi.

Footonite energiat püüdvad ja elektrone edasi kandvad valksüsteemid – mida kokku nimetatakse fotosünteesi *valgusreaktsioonideks*, kuigi valgusenergia toimib otseselt vaid elektroni ülekandel fotosüsteemi doonorpigmendilt aktseptorile – asuvad tülakoidi membraanides. Elektronmikroskoobis vaadeldav tülakoidide tihedus iseloomustab kloroplasti fotosünteesiaparaadi võimsust: see on palju tihedam – seega võimsus suurem – mitokondris paikneva hingamiseaparaadi võimsusest.

Elektronide ja prootonite liikumine toimub üldjoontes nii, nagu näidatud joonisel 5.14, kus üks paljudest tülakoidi membraanidest on suurendatud. Membraanis paiknevad *fotosüsteem II* (PSII) ja *fotosüsteem I* (PSI), aga ka *tsütokroom* b_6f kompleks (Cyt b_6f) ja ATP *süntaas*. Membraanivälises keskkonnas stroomas paiknevad CO_2 siduvad ja süsinikühendeid taandavad ensüümid, nn Calvini-Bensoni tsükkel. Vett lagundab PSII, jättes



Joonis 5.14. Fotosünteesi aparaat.

vee koosseisus olnud prootonid tülakoidi luumenisse. Elektronid transporditakse läbi PSII plastokinoonile, kus need seovad endaga teised prootonid stroomast. Moodustub kahekordselt taandunud plastokinool (PQH_2). Viimane difundeerub mebraani hügrofoobses sisemuses Cyt b_6f kompleksini, kus oksüdeerub luumeni poolele lähedases reaktsioonitaskus, andes kaks elektroni üle kahele *plastotsüaniinile* (PC), prootonid aga vabanevad luumenisse. PC on ühekordselt redutseeritav vaske sisaldav valk, mis difundeerub luumeni hügroskoopses keskkonnas PSI juurde, andes oma elektroni selle doonorpigmendile P700. Olles järgnevalt valgusenergia abiga toimetatud PSI aktseptorpoolele kantakse elektron *ferredoksiinile* (Fd) ja sealt *ferredoksiin-NADP reduktaasi* (FNR) abil stroomas difundeeruvale $NADP^+$-le. Redutseerunud NADPH on fotosünteesi valgusreaktsioonide lõpp-produkt. Seda universaalset reduktanti kasutatakse fosfoglütseerhappe taandamiseks fotosünteesi pimereaktsioonides (Calvini-Bensoni tsüklis). Tülakoidi luumenisse kogunenud prootonid naasevad stroomasse ATP süntaasi kaudu, oma rõhu toimel energiseerides ATP sünteesi. Viimane teeb energeetiliselt võimalikuks elektronide ülemineku NADPH-lt C_3-happele (fosfoglütseerhape PGA).

5.4.4. Fotosünteesi kvantsaagis: kaks fotosüsteemi järjestikku

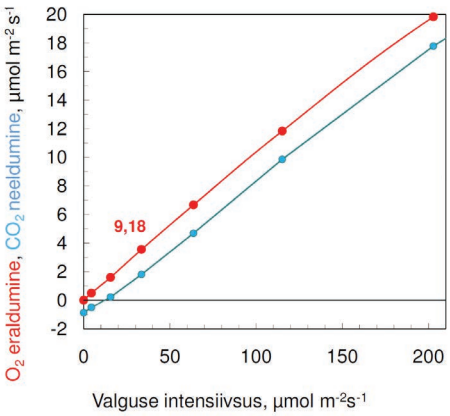
Pöördudes tagasi valemite 5.1 ja 5.4 juurde näeme, et kaheksa kvanti on arvestatud nelja elektroni ülekandmiseks veelt CO_2-le, seega 2 kvanti ühe elektroni ülekandmiseks. See arv – fotosünteesi elektrontranspordi *kvantkulu* – on väga põhimõttelise tähtsusega. Ühe punase kvandi energiast ju jätkuks ühe elektroni üleviimiseks, sest fotosünteesis on elektroni energia juurdekasv ainult 1,22 V, punasel 680 nm lainepikkusega kvandil aga on potentsiaali 1,8 V. Ja kahte kvanti ei saa kuidagi kulutada ühe elektroni ergastamiseks klorofülli molekulis. 1940-ndatel sai see vastuolu saatuslikuks USA teadlasele Robert Emersonile (1903–1959), kes oli Saksa teadlase Otto Warburgi (1883–1970, Nobeli füsioloogiaauhind 1931) õpilane.

Emersoni töö teemaks oli mõõta fotosünteesi elektrontranspordi *kvantsaagist.* Kvantsaagis on suhtarv, mitu elektroni kantakse H_2Olt CO_2le ühe kulutatud kvandi kohta. *Kvantkulu* on kvantsaagise pöördväärtus, seega kulu 2 kvanti elektroni kohta tähendaks saagist 0,5; samaväärne oleks saagis 0,125 O_2 kvandi kohta ehk kulu 8 kvanti eraldunud O_2 kohta. Tol ajal oli see tehniliselt raske ülesanne, sest ühelt poolt tuli täpselt mõõta fotosünteesivas materjalis neeldunud valgust, teiselt poolt eraldunud O_2 hulka. Doktorant sai pidevalt tulemusi, mis lähenesid saagisele 0,5 elektroni kvandi kohta või isegi vähem. Juhendaja ei nõustunud sellega, lähtudes teoreetilisest kaalutlusest, mille kohaselt oodatav väärtus oleks pidanud olema ühe lähedal. Vastuolu kasvas nii suureks, et doktorandil tuli juhendaja juurest lahkuda, sest ta ei olevat suutnud mõõtmistehnikat ära õppida. Õpilane aga

jäi enesele kindlaks ja tõestas lõpuks, et fotosünteesis kannab elektroni veelt süsihappegaasile mitte üks fotosüsteem, vaid kaks fotosüsteemi järjestikku.

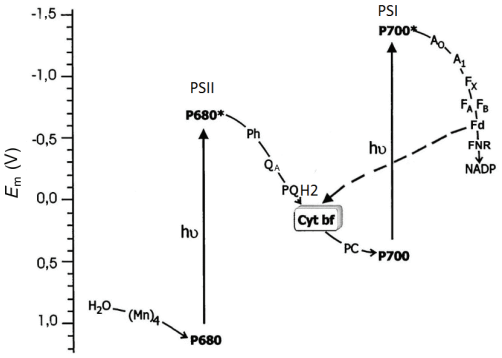
See oli sihikindla doktorandi triumf, Robert Emersonist sai üks neist, kes panid aluse meie praegustele arusaamadele elektronide liikumisest fotosünteesi käigus – eelkõige sellest, et toimivad kaks fotosüsteemi, mis kannavad elektrone üle järjestikku. Joonisel 5.15 on näiteks toodud tänapäevased fotosünteesi kvantsaagise mõõtmistulemused päevalille lehel, millest on näha, et tegelik kvantsaagis on ühe elektroni kohta $4 \cdot 0{,}102 = 0{,}41$, seega isegi madalam kui 0,5. See näitab, et osa kvante läheb ikkagi kaduma, sest peaaegu 20% ergastustest kustub suures antennis ringi uidates, enne kui satub reaktsioonitsentrisse ja põhjustab elektroni ülemineku doonorilt aktseptorile.

Joonis 5.16 kujutab nn Z-skeemi, milles fotosünteesi elektronide transpordi ahel on esitatud elektronikandjate standardse redokspotentsiaali energiaskaalas. See skeem oli esialgu esitatud 90° pööratuna, mis seletab selle nimetust „Z-skeem", kuigi praegusel kujul esitatuna tuletab see rohkem meelde N- kui Z-tähte. Elektron alustab oma „ümberkolimisi" veest, mis on üks kompaktseima molekulistruktuuriga ühendeid ja vastavalt siis ka elektroni madala energiaga – vee redokspotentsiaali väärtus on paigutatud +0,85 V kohale. Kogu süsteemi energeetiliselt madalaim punkt on aga PSII oksüdeeritud doonorpigment klorofüll erinimega $P680^+$ (+1,15 V, aga



Joonis 5.15. Fotosünteesi kvantsaagise mõõtmine valguskõvera algtõusu järgi. Päevalille lehte valgustati erineva tugevusega (abstsissteljel, ere päikesevalgus oleks 1500) ning mõõdeti O_2 eraldumist ja CO_2 neeldumist. Arv 9,18 näitab kvantkulu, mitme neeldunud kvandi kohta eraldus üks O_2 molekul. Vastav kvantsaagis on 1 / 9,18 = 0,102. Fotohingamine ja mitokondriaalne hingamine olid pärsitud, sest O_2 kontsentratsioon gaasis oli ainult 50 ppm, CO_2 kontsentratsioon oli 300 ppm. Hingamise süsihappegaas siiski eraldus mitokondritest, sest vastav valguskõver asetseb O_2 kõverast allpool.

võimalik, et veelgi madalam), mis on võimeline elektroni vee molekulist ära tõmbama. Sellessamas P680 pigmendis tõstab valgusergastus elektroni 1,8 V võrra kõrgemale, –0,65 V tasemele, kust see üle feofütiini Ph langeb PSII esimesele aktseptorkinoonile Q_A ja sealt edasi vabalt difundeeruvale plastokinoonile PQ. Redutseerudes seob PQ enesega kaks elektroni ja membraani strooma poolelt kaks prootonit, moodustades neutraalse plastokinooli PQH_2. Olles hügrofoobne, difundeerub PQH_2 membraani sees, kuni kohtab tsütokroom b_6f kompleksi



Joonis 5.16. Elektronitranspordi ahel redokspotentsiaalide skaalas ehk Z-skeem. Valgus tõstab elektroni energiat kaks korda, kõigepealt fotosüsteemis II (PSII) ja siis veel fotosüsteemis I (PSI). Kahe fotosüsteemi vahel liigub elektron allamäge, positiivsema redokspotentsiaali suunas. Osa siin vabanenud energiast läheb üle prootonigradiendi energiaks, mille abil sünteesitakse ATP. Kahe fotosüsteemi olemasolu on vajalik selleks, et ATP sünteesi energeetiliselt toetada. Tähised: $(Mn)_4$ – vee lagundamise kompleks; P680 – PSII reaktsioonitsentri doonorpigment; P680* - selle ergatatud seisund; Ph – feofütiin; Q_A – primaarne elektroni aktseptor (seotud plastokinoon); PQ – elektroni edasikandja, vaba (difundeeruv) plastokinoon; Cyt bf – tsütokroom b_6f kompleks, PC – plastotsüaniin. P700 ja P700* – fotosüsteemi PSI reaktsioonitsentri doonorpigment; A_0 – klorofüll-aktseptor; A_1 – füllokinoonaktseptor; F_X, F_A, F_B – PSI-ga seotud FeS elektronikandjad; Fd – stroomas difundeeruv FeS elektronikandja ferredoksiin; FNR – ferredoksiin-$NADP^+$ reduktaas; $NADP^+$ – nikotiinamiid-adeniindinukleotiid-fosfaat, oksüdeeritud. Katkendjoon näitab elektronide võimalikku tsüklilist rada.

p-poolset (positiivset, stroomapoolset) reaktsioonitaskut, kuhu seondub ja oksüdeerub, loovutades kaks elektroni ja vabastades kaks prootonit, eraldudes reaktsioonitaskust PQ kujul.

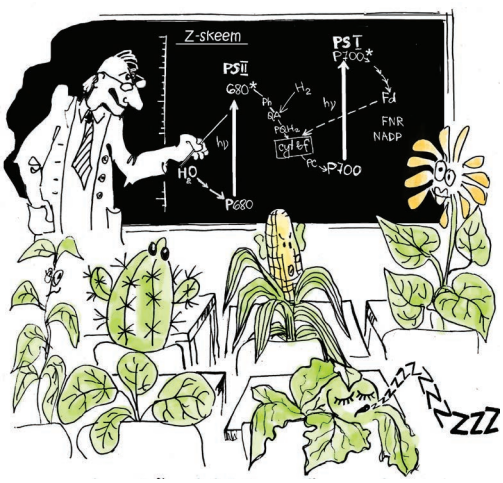
Tsütokroom b_6f annab elektronid ühekaupa üle plastotsüaniinile PC, mis difundeerub mitte membraanis, vaid hügroskoopses luumenis. Redutseeritud PC leiab PSI doonorpigmendi $P700^+$ oksüdeerituna ja redutseerib selle. PSI juurde jõudes on elektroni energia uuesti langenud +0,4 V tasemele, kuid osa sellest on salvestunud prootonigradiendi energiana, mis toetab ATP sünteesi. PSI doonorpigment P700 lisab elektronile teise footoni energia, viies selle –1,4 V tasemele. PSI aktseptorpoolel on fotosünteetilise elektronitranspordi ahela kõrgeim punkt. Valkkompleksi seotud vahekandjate A_0 (klorofüll), A_1 (kinoon), F_X, F_A F_B (FeS elektronikandjad) kaudu langeb elektron väga kiiresti *ferredoksiinile* Fd, mis on osaliselt vabalt difundeeruv, osaliselt PSI kompleksi seotud FeS elektronikandja. See aine omab erilist tähtsust CO_2 taandamise tsükli ensüümide aktivatsioonitaseme reguleerimisel nende proteiinide S–S-seoste taandamise teel SH-rühmadeks. Selle tulemusena aktiveerub CO_2 taandamise Calvini-Bensoni tsükkel vastavuses kättesaadava valguse energiaga – kui valgust ei ole, ei ole ka sahhariide lagundavad pöördreaktsioonid võimalikud.

Elektronide ferredoksiinilt süsinikule üle kandmiseks kasutatakse laialt levinud redoksvahendajat *nikotiinamiid-adeniindinukleotiidfosfaati* $NADPH/NADP^+$. Viimane on taandatav/oksüdeeritav kahe elektroni kaupa, kandes üle hüdriidiooni H^-. $NADP^+$ redutseerimisega saab hakkama ensüüm ferredoksiin-NADP reduktaas FNR otse PSI valkkompleksi küljes. NADPH ise aga oksüdeeritakse glütseeraldehüüdfosfaadi dehüdroge-

naasi GAP-DH reaktsioonis, taandades bisfosfoglütseerhapet. Kogu selle keeruka redoksreaktsioonide süsteemi toimimise tulemusena tõuseb elektronide energia +0,85 voldilt vees –0,2 voldini NADPH-s ehk umbes 1 V võrra, kulutades selleks kahe 1,8 V kvandi energia.

Siit nähtub fotosünteesi põhimõtteliselt piiratud kasutegur, millega kvantide energia muundub keemiliseks energiaks: 1 / (1,8 + 1,8) = 0,28. Seda vähendavad veelgi umbes 20% suurused kaod ergastuse energia ülekandel antennist fotosünteesi reaktsioonitsentrisse. Looduslikus taimkattes aga lisanduvad kaod CO_2 raske kättesaadavuse tõttu õhust, päikesevalguse mittetäieliku neeldumise tõttu taimkattes ja real teistel põhjustel, nii et isegi hästi kasvavates põllukultuurides jääb fotosünteesi üldine kasutegur mõne protsendi piiridesse.

Pangem tähele, et fotosünteesi kasuteguris osalevad kaks mehhanismi. Osa, mis footoni füüsikalisest energiast muundub fotosünteesi produktide keemiliseks energiaks, on määratud pigmentide elektronstruktuuriga ühelt poolt ja fotosünteesi produktide elektronstruktuuriga teiselt poolt, seega on evolutsiooniliselt välja kujunenud ja raskesti korrigeeritav. Kasuteguri teine osa on määratud Päikeselt saabuvate kvantide kinnipüüdmisega ja nende rakendamisega fotosünteesiks. Selle protsessi efektiivsus sõltub paljudest asjaoludest, alustades sellest, missugune osa maapinnast on kaetud roheliste lehtedega, ja lõpetades taimelehte difundeeruva CO_2 hulgaga.



Taimed õppisid fotosüneesima.

5.5. Fotosünteesi võtmereaktsioonid põhjalikumalt

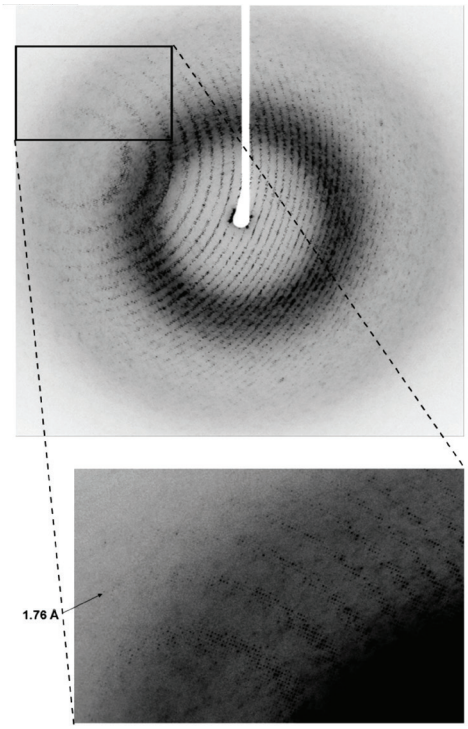
Fototsünteesiaparaadi üldskeemi (joonis 5.14) võib vaadelda osadena, millel tegelikult on keerukas molekulaarset mõõtu sisestruktuur. Viimaste aastakümnete suured edusammud molekulaarbioloogias on saanud võimalikuks piltlikult väljendudes tänu inimese nägemisteravuse suurenemisele, mis on võimaldanud vaadelda valkkomplekside sisestruktuuri ja hinnata aatomitevahelisi kaugusi, mida elektronid peaksid üle hüppama. Seda on võimaldanud arvutustehnika määratu areng, mille igapäevasemaks väljenduseks on meditsiinis kasutatavad tomograafiad – meetodid, milles terav ruumiline pilt arvutatakse kokku paljudest tasapinnalistest udupiltidest, mis on saadud, vaadates objekti erinevate nurkade alt.

5.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Valgusmikroskoobi lahutusvõime on määratud valguse lainepikkusega, ulatudes vaid 500, parimal juhul 200 nm-ni. Niisuguse riistapuuga ei näe isegi tülakoide kloroplastis, rääkimata nende sisestruktuurist. Tänapäeval on aga fotosünteesi molekulaarsed struktuurid nähtavaks tehtud lahutusvõimega 0,2 nm – see on juba vee molekuli mõõt. On selge, et otse silmaga nii väikeseid asju ei erista, vaid kasutada tuleb väga lühikese lainepikkusega kiirgust – mis aga tähendab suurt kvandi energiat. Levinuim on elektronmikroskoopia, mis kasutab suure energiani kiirendatud elektrone. Objekti kiiritatakse elektronide vooga, mis on läbinud kümnetesse tuhandetesse voltidesse ulatuva potentsiaalide vahe. Objekti molekulide sisemine elektriväli painutab neid elektrone nende sirgelt teelt, tekitades helendaval ekraanil otsese pildi objekti elektronstruktuurist. Siiski on selle meetodi lahutusvõime piiriks siiani olnud umbes 1 nm. Suurim probleem on selles, et tänu oma suurele massile kõrge energiaga elektronid purustavad vaadeldava objekti. Sellest veast on vabam röntgenkiirgus, mille footonitel puudub seisumass. Raskus aga on siin selles, et võimatu on konstrueerida röntgenkiirgust murdvaid läätsesid, mis tekitaksid objektist pildi, nii nagu see toimub silmas ja samal põhimõttel ka elektronmikroskoobis. Parim asendaja on olnud *difraktsioonipilt*, mille sisu on selles, et kui me tehniliselt ei suuda röntgenkiiri läätsedes murda, mõõtkem siis nende hajumine objektilt kõigis võimalikes suundades ja arvutagem, missugune oleks läätse tekitatud pilt olnud. Ja difraktsioonimeetodil on veel muidki plusse.

Difraktsiooninähtus seisneb selles, et paralleelsest kiirtekimbust mingi nurga all murduvad footonid võivad vastastikku üksteist kustutada või võimendada, sõltuvalt murdumise lähtekohast suuremõõdulises objektis – sõltuvalt sellest, kas kahest lähtepunktist kohale saabuvad lained liituvad samas või vastupidises võnkefaasis. Kui niisugune murdumine toimub korduvalt, siis eralduvad kindlad suunad, milles kiired võimenduvad, ja teised suunad, milles need kustuvad. Valgustades objekti röntgenkiirte kimbuga, tekib selle taga difraktsioonipilt, milles otse läbiva kiire kõrvale on moodustunud sekundaarsed kiired erinevate nurkade all (joonis 5.17). Nõue, et korduvalt toimuks ühesugune murdumispilt, tähendab objekti kristalliseerimist – üks ja seesama struktuur peab ruumiliselt korduma, mida rohkem kordi see toimub, seda selgem summaarne difraktsioonipilt saadakse.

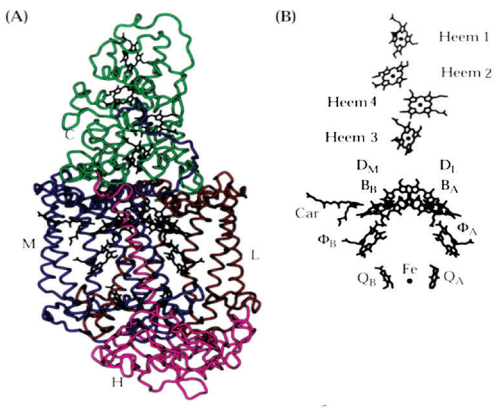
Difraktsioonipilt muutub, kui objekti pöörata mitmesuguse nurga alla, aga tegelikust molekulaarstruktuurist on see ekraanile tekkivate punktikeste kogum veel väga kaugel. Rakendades erineva suuna alt mõõdetud difraktsioonipiltidele keerukat matemaatilist analüüsi, õnnestub välja arvutada objektis tihedama ja hõredama elektronide paigutusega alade asukoht, aga see on ka kõik. Röntgenstruktuuranalüüs ei ütle, mis-



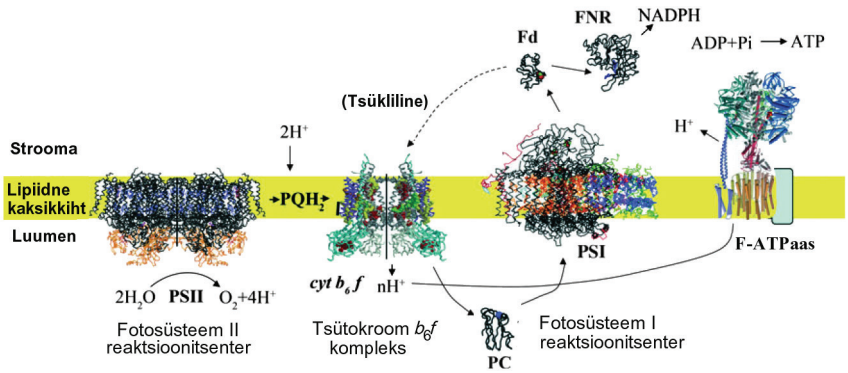
Joonis 5.17. Kristalliseeritud fotosüsteemi II difraktsioonipilt 0,9 Å lainepikkusega röntgenkiirtes 100 K temperatuuril. Kastiga ümbritsetud ala on välja suurendatud alumisel pildil.

sugused elektronpilved misnimeliste molekulide koosseisu kuuluvad. Seda informatsiooni peavad lisama teadmised keemilisest ja geneetilisest analüüsist – missugune on uuritava objekti keemiline koostis, aminohapete järjekord, elektronpilvede tihedus nendes aminohaptetes jne. Kui mingisugune elektronstruktuur on välja arvutatud, siis allutatakse see pöördanalüüsile: kompuuter arvutab difraktsioonipildid tagasi, lähtudes teadaolevast elektronide paigutusest aminohapetes ja teistes molekulides, nii nagu need objektis arvatakse olevat. Kui saavutatakse kokkulangevus mõõdetuga, erinevusega vaid kümne protsendi suurusjärgus, siis võib uskuda, et objekti arvatav molekulaarstruktuur on tegelikule väga lähedane.

Fotosünteesi uuringud olid valkkomplekside röntgen-struktuurianalüüsi pioneeriks. Joonisel 5.18 on neist esimene – fotosüsteemi struktuur bakteril



Joonis 5.18. PSII struktuur bakteril *Rhodopseudomonas viridis*. Vasakul on kompleksi täielik valkstruktuur, paremal on eraldi välja toodud funktsionaalsed ühikud: neli heemi kannavad elektrone orgaanilistelt substraatidelt, D_M ja D_L tähistavad dimeerse elektrontransportraja kahte poolt, kus B_B ja B_A on reaktsioonitsentri klorofüllid, Φ_B ja Φ_A feofütiinid, Q_A ja Q_B kinoonaktseptorid, Fe on mitteheemne raua aatom. Röntgendifraktsioonanalüüsi abiga on praeguseks õnnestunud välja selgitada paljude valkkomplekside struktuur kuni 2 Å lahutusvõimega, seega umbes vee molekuli mõõdus.



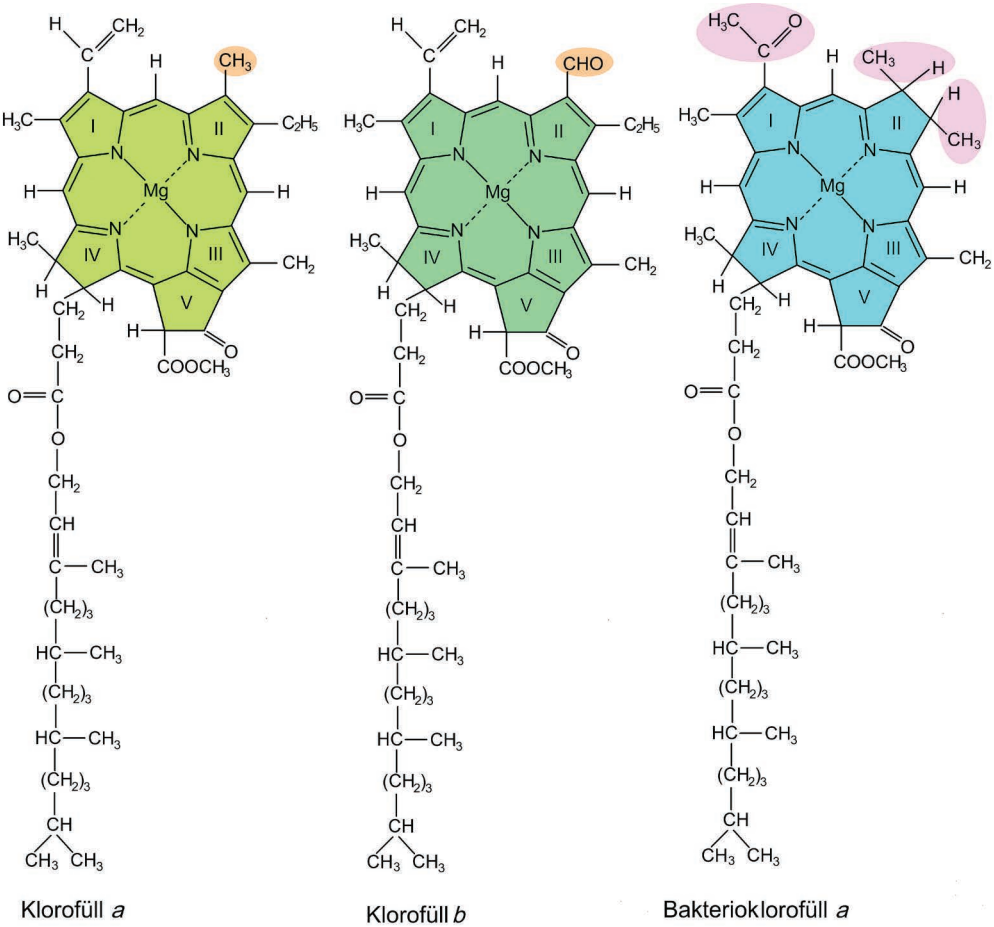
Joonis 5.19. Fotosünteesiaparaadi kolm tähtsat membraanproteiinkompleksi: vasakul PSII koos selles peituva vett lagundava kompleksi ja valgust püüdvate antennikompleksidega – kõik kokku dimeerina; keskel tsütokroom b_6f (samuti dimeer); paremal PSI, selle valgust püüdvad antennikompleksid ja ferredoksiin (Fd) ning ferredoksiin-NADP reduktaas (FNR) (siin kõik koos dimeer). Näha on ka plastokinoon PQ ja plastotsüaniin PC.

Rhodopseudomonas viridis, millel vee lagundamise kompleks puudub, olles asendatud nelja heemiga, mis kannavad fotosünteesiks elektrone orgaanilistelt substraatidelt (Nobeli keemiaauhind 1988, Johann Deisenhofer, Robert Huber ja Hartmut Michel). Niisuguse titaanliku töö tulemusena on joonise 5.17 difraktsioonitäpikesed muundatud geomeetrilisteks struktuurideks eraldi fotosüsteemides ja tsütokroom b_6f kompleksis, kus iga aatomi koordinaadid on teada (joonis 5.19). Edasine teadustöö on nähtavaks tehtud molekulaarstruktuuri sidumine selle funktsiooniga, mida vaatleme järgnevates lõikudes.

5.5.2. Fotosüsteemidest

Valgusenergiat kasutab kummaski fotosüsteemis otseselt ainult üks reaktsioonniaste, milles doonorpigmendi elektron ergastub ja lahkub peremeesmolekulilt, maabudes aktseptormolekuli vabal orbitaalil. Ootuspäraselt peavad valkstruktuurid hoidma selle doonori-aktseptoripaari sobivas asendis, et elektroni ülehüpe toimuks kiiresti. Seejuures tuleb arvestada ka vajadusega *elektron ja prooton omavahel membraaniga lahutada*, et lahutatud laengute energiat niimoodi koguda ATP sünteesiks. Nagu allpool näeme, juhitakse elektronidele järele püüdlevad prootonid läbi erilise ensüümi ATP süntaasi, kus nende elektriline energia muundatakse ATP-s seotud fosfaatide elektriliseks energiaks. Käesolevat alajaotust puudutab see aga niipalju, et kui fotosüsteemi ülesanne on viia elektron doonorpigmendilt aktseptorile, siis tuleb seda teha nii, et elektron samal ajal liiguks ka läbi tülakoidi membraani – seega doonor peab asetsema membraani luumenipoolse külje lähedal, aktseptor aga stroomapoolse külje lähedal. Biomembraani elektrit isoleeriva lipiidse osa

paksus on ikkagi oma 40–50 Å, samal ajal kui elektroni orbitaal põhiseisundis on vaid mõni Å, ergastatult aga laieneb, ületades klorofüllis 10 Å läbimõõdu. Et elektroni ülehüpe toimub ainult siis, kui partnerite orbitaalid kokku puutuvad, on selge, et fotosüsteemi peab olema sisse ehitatud rida vahendajaid, mille orbitaalid saavad elektroni „käest kätte" teatepulgana läbi membraani toimetada. Mida tihedamalt elektroni vahekandjad paigutuvad, seda kiirem on fotokeemiline protsess, edukamalt konkureerides teiste ergastust kustutavate protsessidega. Elektronikandjate otstarbekas paigutus on fotokeemia edukuse üks aluseid.

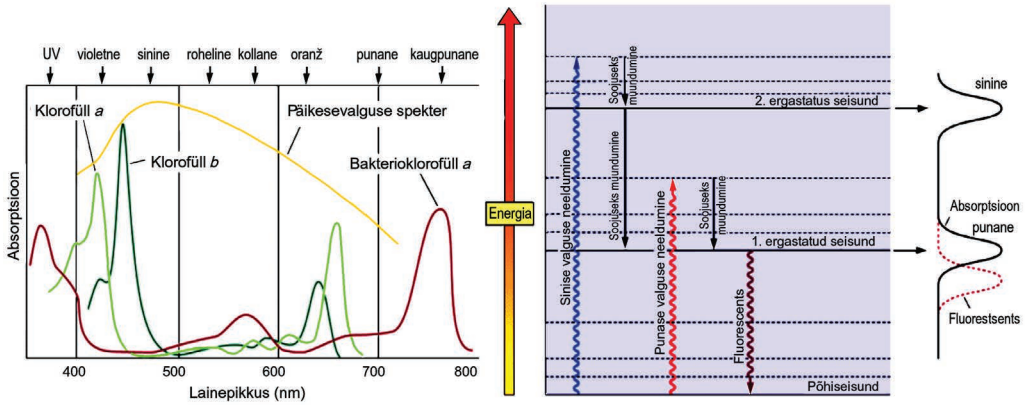


Joonis 5.20. Taimede fotosünteesis osalev tähtsaim pigment on klorofüll kahes vormis, Chl *a* ja Chl *b*. Mõnedes bakterites on pikalaineline *bakterioklorofüll*. Molekuli valgust neelav osa *kloriin* sisaldab neli pürrooli ringi (*tetrapürrool*), mis tsentris koordineerivad *magneesiumi*. Esimese ja teise pürrooli ligandid muudavad neeldumisspektrit. Neljanda pürrooli *fütooli* ahel muudab klorofülli vees lahustumatuks.

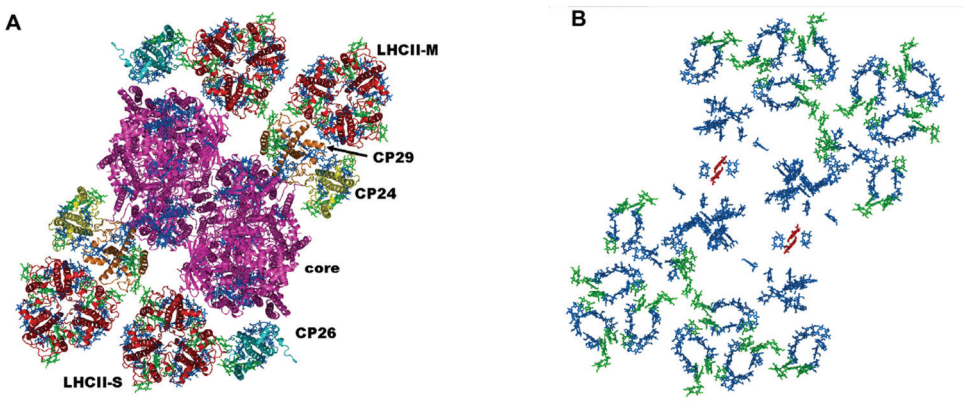
Fotokeemia teine osaline on ergastuse energia. Nagu selgus (alajaotus 5.3.3), ei ole reaalne arvestada ainult doonorpigmendi enese optilise ristlõikega – see püüaks vaid mõne ergastuse sekundis, mille tarvis ei oleks mõistlik üles ehitada elektroni ülekande ahelat. Loodus on õppinud otstarbekalt kasutama mitte ainult elektroni ülekandumist molekulide vahel, vaid ka ergastuse ülekandumist. Elektron kandub üle siis, kui naabermolekulil on vakantne orbitaal, kuhu elektron saab energeetiliselt mugavalt paigutuda. Kui aga vakantsi ei ole – näiteks lähestikku asuvad klorofüllid, millel kõik orbitaalid on elektronidega asustatud, siis kandub üle vaid ergastusseisund. Ergastus kandub naabermolekuli samasugusele elektronile, elektronid ise asukohta ei vaheta. See nn Försteri tüüpi (Saksa füüsikaline keemik Theodor Förster, 1910–1974) ülekanne toimub ülikiiresti, kuid aeglustub pöördvõrdeliselt molekulidevahelise kauguse kuuenda astmega. See seab üliranged tingimused valkudele, mis ergastust üle kandvaid antenniklorofülle lokaliseerivad. Ometi saab sellega hakkama palju väiksem hulk valku kui see, mis on vajalik membraani läbivate elektronikandjate lokaliseerimiseks. Tulemusena kogub fotokeemiline tsenter ergastuse kokku umbes 170 antenniklorofüllilt vaid mõnekümne pikosekundi jooksul.

Kuid ka siin on omad optimumid. Kui ergastus hüpleb juhuslikult paljude klorofüllide vahel, siis selle sattumine tsentrisse doonorpigmendile on seda väiksema tõenäosusega, mida rohkem klorofülle on antennis. Olukorda parandaks see, kui klorofüllide energiatase langeks tsentrile lähenedes – see tekitaks lehtriefekti, kus hüpped tsentri suunas oleksid tõenäosemad kui tsentrist eemale. Taimede fotosünteesis osaleb kahte tüüpi klorofülli, Chl *a* ja Chl *b*, mis seda ülesannet osaliselt täidavadki (joonised 5.20 ja 5.21). Samuti on ühte ja sedasama tüüpi Chl *a* molekulidel veidi erinevad energianivood sõltuvalt neid siduvate valkude aminohapetest, kuid enam-vähem sihipäraselt on need võimalused ära kasutatud vaid fotosüsteemi II kaugemates antenniosades, nn fotosüsteemi II *valgust püüdvas kompleksis* (*light-harvesting complex of photosystem II*) LHCII. Tüüpiliselt 170 Chl suurusega antenn paistab olevat optimaalne, milles ergastuse kohalejõudmine tsentrisse toimub siiski palju kiiremini kui elektroni kandumine doonorilt aktseptorile läbi membraani.

Allpool vaatamegi, kuidas need põhimõtted on tegelikult realiseeritud taimede kahes fotosüsteemis. Nagu juba märgitud, aitaks ka ühest fotosüsteemist, et elektroni energiat tõsta 1,2 V võrra. Lihtsates proteobakterites (*Rhodospirillaceae*) on elektroni doonoriks mitte vesi, vaid orgaanilised happed suktsinaat või malaat. Nende fotosüntees käibki ainult ühe fotosüsteemi abil, kuid elektroni energia muutus on siin palju väiksem kui veest alates oleks. Ilmselt ei ole õnnestunud leida niisugust elektronikandjate kombinatsiooni, mis ühendaks endas kaks äärmust. Vee lagundamiseks on vajalik tsentripigment, mis oksüdeeritud seisundis oleks võimeline veelt elektroni enesele tõmbama, seega omama oksü-



Joonis 5.21. Klorofüllidel on kaks tugevamat neeldumisriba. Rohelistes klorofüllides Chl *a* ja Chl *b* on need punases (650–680 nm) ja sinises valguses (430–470 nm, nn Soret' riba). Sinise valgusega ergastumisel kukub elektron kiiresti punase riba energiale ja ainult seda saab kasutada fotosünteesiks. Punase riba ergastusenergia on 1,8 V. Kui fotosünteesi ei toimu, võib energia kiirguda fluorestsentsina.



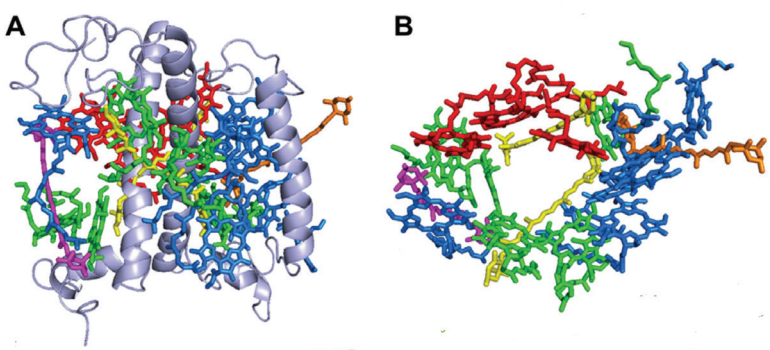
Joonis 5.22. PSII C2S2M2 superkompleks. Kogu superkompleks on homodimeer, mis koosneb kahest *südamikust* (C2) kahest tugevasti seotud (S2) ja kahest keskmiselt seotud (M2) *valgust püüdvast kompleksist* (LHCII), millest igaüks on trimeer. Paneelil A on valkude organisatsioon, kus magenta tähistab südamikku, punane tähistab LHCII trimeeri, kollane monomeerset valku CP24, oranž monomeeri CP29 ja tsüaan monomeeri CP26. Paneelil B on näha ainult klorofüllid: rohelised Chl *a*, sinised Chl *b*. *Reaktsioonitsentri* tähtsad P- klorofüllid (paar) on näidatud punaselt.

datsioonipotentsiaali üle +0,9 V. Teisest küljest, $NADP^+$ taandamiseks on vajalik viia elektron ferredoksiinile reduktsioonipotentsiaaliga < –0,4 V, milleks PSI aktseptoril peab energia olema veelgi kõrgem. Seega, kuigi vajalik energiavahe oleks ühe kvandiga saavutatav, ei ole reaktsioone kiiresti tõukavad vaheseisundid enam ühe (punase) footoni energia ulatuses. Sellepärast tulebki meil taimedes tutvuda eraldi fotosüsteemidega II (PSII) ja I (PSI). Kuigi elektronitranspordi järjekorras seisab PSII eespool, sattus PSI uurijate töölauale esimesena ja on ka evolutsiooniliselt vanem, mistõttu järjekorranumber võib näida eksitav.

5.5.3. Fotosüsteem II

Alajaotuses 5.3.3 selgitasime, miks joonisel 5.1 kujutatud skemaatilise reaktsioonitsentriga peaks olema seotud palju rohkem kui üks pigmendi molekul – sest vaid väga palju klorofülli molekule koos tööta-des suudaksid *ergastuse sageduse* otstarbekalt võrdsustada *elektronide ülekande kiirusega*. Valkstruktuurid fikseerivad elektronide ülekandeks vajalike kofaktorite asukohad, et fotosüntees saaks toimuda joonisel 5.1 näidatud põhimõttel. Joonisel 5.22 esitatud PSII superkompleksi C2S2M2 struktuur on kokku seatud *valgust püüdvate kompleksi*de LHCII ja *südamiku* (*core*) eraldi mõõdetud röntgenstruktuuri alusel.

Kogu superkompleks on homodimeer kahest ühesugusest monomeerist, millest kumbki sisaldab südamiku (C, koordineerib 35 Chl *a*, 2 feofütiini, 2 plastokinooni, 12 beetakaroteeni), kaks tugevasti seotud (S) ja kaks keskmiselt seotud (M) valgust püüdvat kompleksi, millest igaüks on sisemiselt veel trimeer, mille monomeer koordineerib 8 Chl *a*, 6 Chl *b*, 1 neoksantiini, 2 luteiini ja 1 violaksantiini. Trimeerse LHCII klorofüllidelt kanduvad ergastused südamikku kolme monomeeri CP24, CP29 ja CP26 kaudu. Paneelil B on

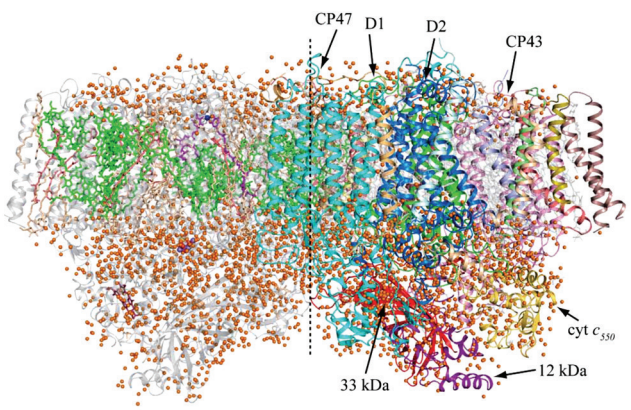


Joonis 5.23. Valgust püüdva kompleksi monomeer. Igas LHCII kompleksis on kolm niisugust, CP24, CP26 ja CP29 aga on monomeerid. Paneelil A on membraani tasandis näha pigmendid ja valk, paneelil B ainult pigmendid ülaltvaates: roheline Chl *a*, sinine Chl *b*, punane on madalaima energiatasemega Chl *a*, luteiinid kollane, neoksantiin oranž, violaksantiin lillakaspunane.

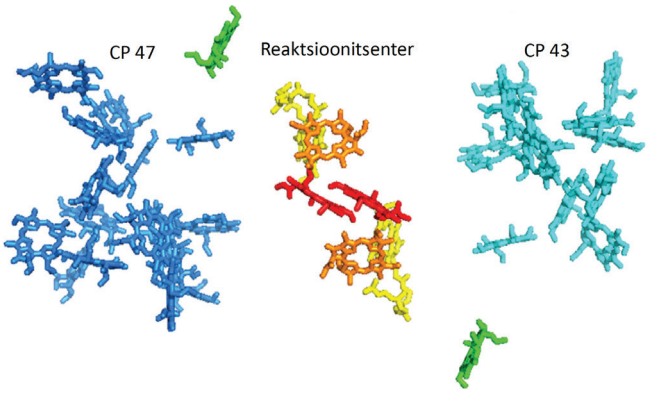
näha ainult klorofüllid, mis igas LHCII monomeeris moodustavad ringstruktuuri üsna sarnaselt bakterite valgust püüdva kompleksiga – kuid südamikus ringstruktuuri ei ole.

Ükskõik, missugune klorofüll ergastub esimesena, kandub ergastus kõigepealt Chl *b* → Chl *a* (lühemalaineliselt pikemalainelisele) suunas vähem kui pikosekundiga, edasi mõne pikosekundi jooksul haarab kogu LHCII monomeeri rõnga ühtsesse koherentsesse võnkesüsteemi, mis „heliseb" tervikuna nagu kirikukell, siiski eelistatult kogunedes madalaima energiaga Chl molekulidel (joonisel 5.23 punased). Trimeeri sees levib ergastus vähem kui 10 ps jooksul, edasi aga kandub monomeersete vahendajate kaudu südamikku.

Südamik (üldvaade joonis 5.24, klorofüllid joonis 5.25) koosneb kahest pigmentvalgust CP43 (13 Chl *a*) ja CP47 (16 Chl *a*), mille vahele on „kiilutud" reaktsioonitsenter oma kahe valguga D1 ja D2, mis kokku koordineerivad tsentripigmendid 6 Chl *a*, 2 feofütiin *a* (Pheo) ja elektroni aktseptorid 2 plastokinooni (Q_A ja Q_B). Ergastus hüpleb tihedalt paiknevatel klorofüllidel pigmentvalgu kompleksides CP47 ja CP43 väga kiiresti, kuid probleemne tundub olevat ülekanne suhteliselt eemal asetsevatele, tsentrivalkudel D1 ja D2 koordineeritavatele korofüllidele, mille koondnimetus on P680. Paistab, et siin mängivad rolli veidi eemal asetsevad nn Z-klorofüllid, mille kaudu on lühim tee CP47 ja CP43 pigmentidelt P680ni. Mõnedel andmetel toimub see ülehüpe ikkagi 10 ps sees, kuigi teoreetilised kaalutlused ei lubaks nii pikka distantsi ületada kiiremini kui 40–50 ps jooksul.



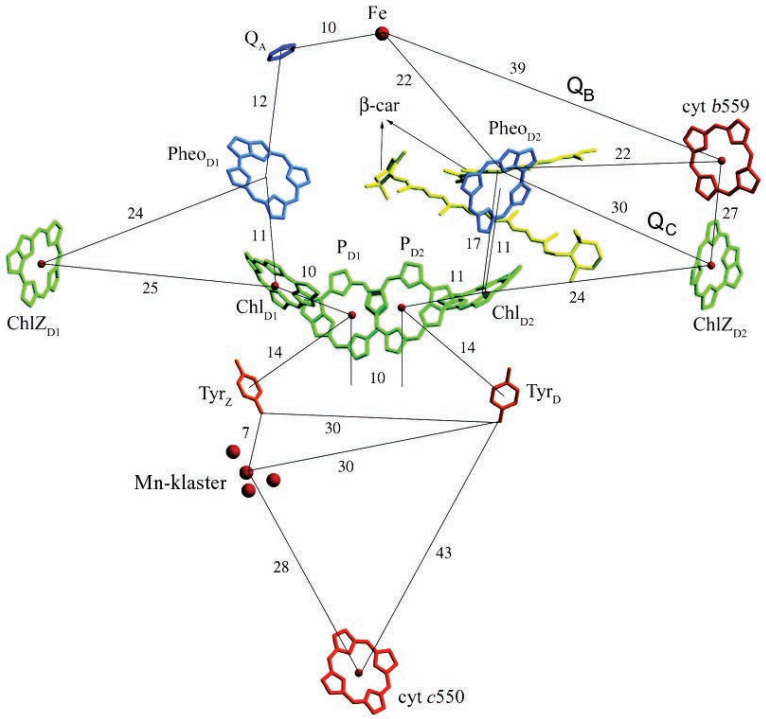
Joonis 5.24. Fotosüsteemi II struktuur oksügeenses soojalembeses tsüanobakteris *Thermosynechococcus vulcanus* lahutusvõimega 1,9 Å, vaade küljelt piki membraani tasapinda (transmembraansed spiraalid näitavad membraani asukohta). Vertikaalne punktiirjoon lahutab kahte monomeeri PSII dimeeris. Parempoolses monomeeris on erinevad valgu alaühikud CP47, CP43, D1 ja D2 näidatud eri värviga, 33 kDa on vee lagundamise kompleks. Elektronitranspordi pigmentkofaktorid on vasakpoolses monomeeris roheliseks värvitud. Pruunid kerakesed on vee molekulid.



Joonis 5.25. Klorofülli paigutus PSII *südamikus* (*core*). Südamik koosneb kahest pigment-valgust CP47 ja CP43 ning *reaktsioonitsentrist*, milles klorofüllid on koordineeritud tsentrivalkudega D1 ja D2. Punaselt näidatud klorofüllid on *tsentri* P-*paar*, oranžid D1 ja D2 poolt koordineeritud *tsentriklorofüllid*, kollased D1 ja D2 koordineeritud *feofütiinid*, rohelised veidi eemal asetsevad nn *Z-klorofüllid*. Klorofüllide fütoolahelad on ära jäetud.

Tsentriklorofüllid koondnimetusega P680 (joonis 5.26) on nii lähestikku, et ergastuvad kõik koos ühe kvantmehaanilise objektina. Chl_{D1} (tähistatakse ka P_{D1}) ergastunud elektron ulatub oma paisunud orbitaaliga feofütiinini (feofütiin on klorofüll ilma tsentraalse Mg aatomita), ajutiselt asustades sealset vaba ergastusorbitaali. Tekib ajutine radikaalipaar $Pheo^{-}/680^{+}$ (või $Pheo^{-}/P_{D1}^{+}$) milles tasakaalustamata elektron ulatub plastokinoonini Q_A. Kui Q_A juhtub olema oksüdeeritud (eelmine elektron on jõudnud mitteheemse raua Fe kaudu üle kanduda sekundaarsele kinoonile Q_B), siis stabiliseerub ergastunud elektron kinoonil, redutseerides selle Q_A^{-} seisundisse. Kogu see protsess, alustades footoni neeldumisega mõnes antenni klorofüllis, ergastuse ülekanne reaktsioonitsentrisse, radikaalipaari moodustumine ja elektroni stabiliseerumine kinoonil Q_A^{-} kestab umbes 300 ps. Kui seejuures ergastuse ülekanne antennist tsentrisse ja radikaalipaari moodustumine võtavad umbes 50 ps, siis radikaalipaar võib ka pöörduda ja ergastuse antenni tagasi kanda, kust see siis varsti uuesti tsentrisse jõuab ja uuesti elektroni üle kanda katsetab, kuni see lõpuks õnnestub.

Sisuliselt oleks nagu $Pheo^{-}/P680^{+}$ radikaalipaar antenni ergastusega pöörduvas tasakaalus, kuigi osaliselt siiski ülehüppega aeglustatud. Niikaua kui ergastus kas antenniklorofüllidel või tsentri radikaalipaaris alles püsib, on kogu selle aja jooksul olemas ka paralleelne (konkureeriv) võimalus ergastuse väljakiirgumiseks fluorestsentsi kvandina, millisel juhul see footon oleks fotosünteesi jaoks kaotatud. Siiski toimub elektroni ülekanne mitu korda kiiremini kui fluorestsentsi kiirgumine, nii et fotokeemia kasutegur ulatub umbes



Joonis 5.26. Klorofüllid ja teised PSII elektronitranspordi kofaktorid ning nendevahelised kaugused (Å). Vaade membraani tasapinnas. Q_A on *primaarne aktseptorkinoon*, millele elektron kandub *doonorpigmendilt* P680 (neli tihedalt asetsevat Chl) *feofütiini* (Pheo) kaudu. *Sekundaarne aktseptorkinoon* Q_B on lisatud asuvana sümmeetriliselt paremal pool mitteheemsest rauast Fe, kuid see eraldus kristallisatsiooni käigus. Ka kaudsetel andmetel põhinev hüpoteetiline Q_C tasku on näidatud.

60–70%-ni – seda muidugi juhul, kui Q_A ootab oksüdeerituna.

Loodusliku fotosünteesi käigus tuleb sageli ette stressiolukordi, kus elektron jääb Q_A-le kauemaks – näiteks kui õhulõhed on veepuudusel sulgunud ja CO_2 ei pääse lehte sisse, nii et elektroni ei olegi võimalik sellele edasi toimetada. Mis juhtub sel juhul, ei olegi päris selge. Teada on, et ergastuse eluiga kasvab siis kuni 2 ns-ni ja ergastuse fluorestsentsina kiirgumise tõenäosus suureneb kuni 8 korda. See võib tähendada, et ergastus ringleb ainult antennis ja radikaalipaari enam ei moodustugi, või siis radikaalipaar rekombineerub koos fluorestsentsi kiirgumisega. Fotosünteesi seisukohast on oluline, et kui Q_A ei ole kahe footoni saabumise vahel jõudnud uuesti oksüdeeruda, siis järgmine footon elektroni üle ei kanna. See ongi peamine põhjus, miks tugevas päikesevalguses fotosünteesi kasutegur väheneb – ergastusi toimub sagedamini kui elektronid

Q_A-lt eemalduda jõuavad. Selles olukorras osutus evolutsioonis suure antenni konstrueerimine mõttetuks ja enamgi veel – lausa kahjulikuks, sest kaua elav ergastus võib lõppeda elektroni spinni pöördumisega, mis lõpptulemusena tekitab üliaktiivse singletse hapniku (alajaotus 5.7.3).

Huvitav on veel see, et fotokeemilise tsentri tuumiku moodustavad kaks valku D1 ja D2, millega seoses on ka elektroni liikumise võimalik rada sümmeetriline. Erinevus tuleb siiski sisse aktseptorpoolel: D1-le vastav rada lõpeb valgule tugevasti seotud plastokinoonil Q_A, millele saabudes elektron kiiresti – umbes 200–500 µs jooksul – lahkub teisele aktseptorkinoonile Q_B (viimane on lisatud joonisele 5.26, kuid kristallisatsiooni käigus tegelikult eraldus). Allpool näeme, et kinooni taandumise eripära on selles, et seal stabiliseerub kas null või kaks elektroni, kuid üks elektron tekitab kõrge energiaga tasakaalustamata radikaali. Tänu sellele lahkubki üks elektron Q_A-lt väga kiiresti, kusjuures valkkeskkond lausa välistab kahe elektroni akumuleerumise Q_A-l.

Q_B aga on hoopis teistsugune elektroni kandur. See on suhteliselt nõrgalt seotud plastokinoon, millele kaks elektroni kanduvad järjestikku vastavalt ergastuse saabumisele. Valkkeskkond ja kahe kinooni vahel asetsev mitteheemne raud Fe nihutavad esimese elektroni tasakaalu Q_B suunas, nii et Q_A-l asub see vaid 5% ajast. Sellega on välditud fotosünteesi kvantsaagise suur langus teise elektroni ülekandel – et esimene elektron ei jääks Q_A peal teise saabumist takistama. Niipea kui saabub järgmine elektron, moodustub sümmeetriliselt redutseeritud kinoon Q_B^{2-}, mis neutraliseerub kiiresti, sidudes kaks prootonit membraani stroomapoolelt. Redutseerunud ja protoniseerunud plastokinoon PQH_2 eraldub Q_B taskust membraani lipiidsesse keskkonda, aga sealt asendab teda oksüdeeritud PQ, tekitades uue PSII-le seotud Q_B aktseptori. Sellest aspektist vaadatuna funktsioneerib PSII kui ensüüm *vesi-plastkinoon reduktaas*.

Üks fotosüsteemi II lahendamata saladusi on tsütokroom b_{559}, mille funktsionaalne roll on selgitamata. See elektronikandur asub suhteliselt eemal, pigem lähedal D2 harule ja Q_B taskule. Lähtudes tsükroomide üldisest funktsioonist, postuleerisime võimaluse, et tsütokroom b_{559} osaleb PSII tsüklilises elektronitranspordis paardunult prootonite transpordiga läbi membraani, toetamaks ATP sünteesi (Laisk, A. Oja, V. Eichelmann, H. Oxidation of plastohydroquinone by photosystem II and by dioxygen in leaves. Biochimica et Biophysica Acta, 1847: 565–575, 2015). Võtsime eelduseks kaudsed andmed, et PSII kompleksis on lisaks kinooni Q_B sidumistaskule veel Q_C tasku (joonis 5.26). Ülalkirjeldatud röntgenstruktuuranalüüs seda küll ei näidanud, kuid see ei näidanud ju isegi Q_B olemasolu, mis tegelikult on kindel.

Kujutlegem, et redutseerunud PQH_2 seostub Q_C taskus, mis on suhteliselt lähedal tsütokroomile b_{559} ja samuti elektrontranspordi ahela D2 harule. Alustagem momendist, kus just äsja on

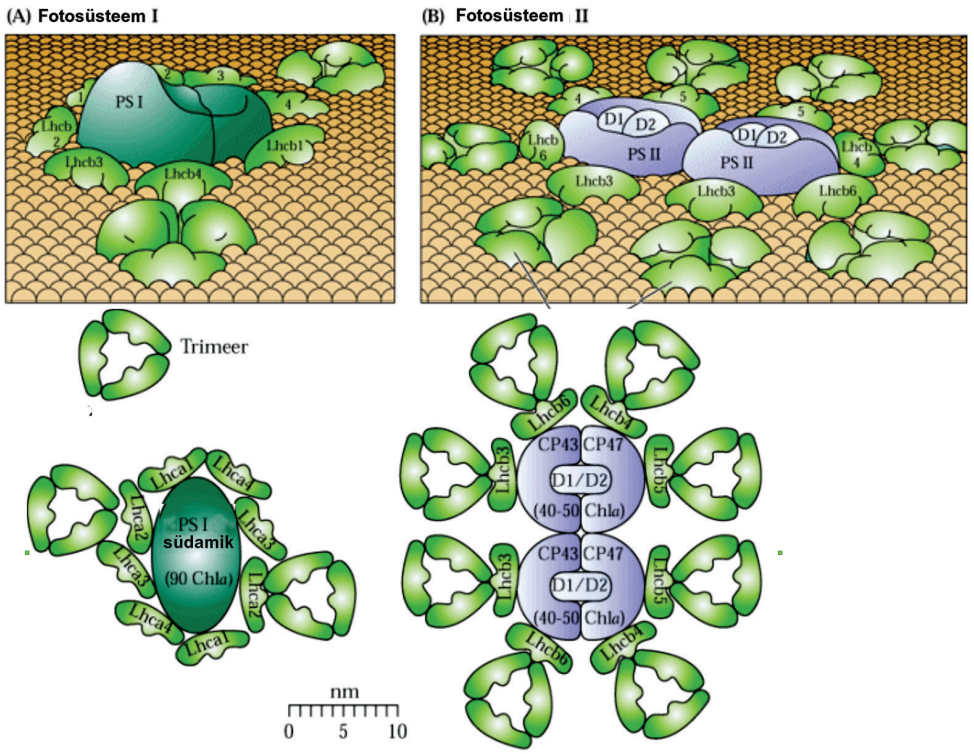
elektron üle kantud läbi D1 haru, nii et P680 on veel oksüdeeritud, sest vee lagundamise kompleks ei ole järgmist elektroni jõudnud pakkuda. Q_C taskus olev PQH_2 oksüdeerub otsekohe, loovutades ühe elektroni β-karoteeni kaudu D2 harusse ja sealt $Pheo_{D2}$ kaudu $P680^+$-le, teise elektroni aga tsütokroomile b_{559}. Selle mehhanismi eelduseks on, et D2 haru kaudu saabub elektron oksüdeeritud P680-le kiiremini kui vee lagundamise kompleksilt. Kui nüüd saabub järgmine footon, viiakse PQH_2-lt saabunud elektron P680-lt $Q_A$le ja sealt Q_B-le, aga teine elektron saabub Q_B-le tsütokroomilt b_{559}. Niimoodi on ühe fotoakti toimel Q_C taskus PQH_2 kahekordselt oksüdeeritud ja Q_B taskus PQ kahekordselt redutseeritud. Tarvis on, et suhteliselt sügaval PSII sees asuvast Q_C taskust väljuksid prootonid luumenisse samasuguse prootonikanali kaudu nagu see, mis võimaldab prootonitel väljuda vee lagundamise Mn_4CaO_5 kompleksist. Q_B haarab prootonid stroomast ju niikuinii. Selle hüpoteesi kohaselt võib fotosüsteem II osaleda elektronide/prootonite tsüklilises ülekandes paralleelselt fotosüsteemiga I.

5.5.4. Fotosüsteem I

Kuigi fotosüsteemide PSII ja PSI tööpõhimõte on sarnane, on erinevused nende tegelikus ehituses üsna suured, tulenedes mõningal määral ka sellest, et vett lagundav PSII töötab tugevasti oksüdeerivate potentsiaalide skaalas, süsinikku redutseeriv PSI aga redutseerivate potentsiaalide skaalas. Kui PSII kondenseerub homodimeeriks, siis PSI jääb siiski monomeeriks (joonis 5.27).

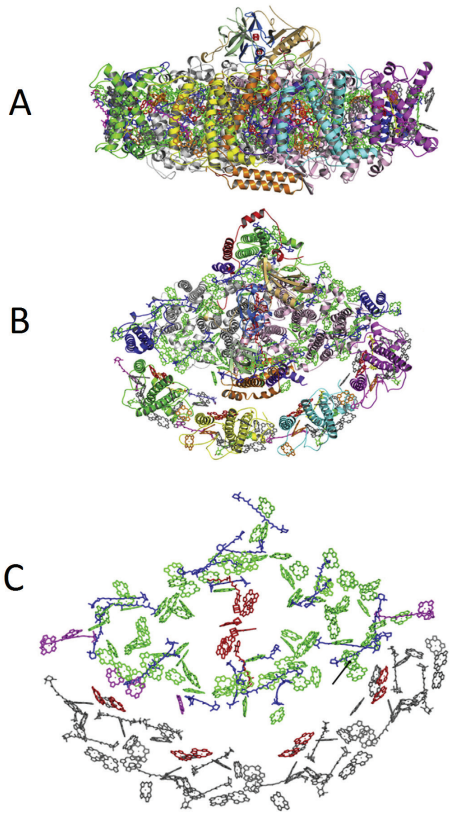
Kui PSII südamik struktureerub pigmentvalkudel CP43/CP47, reaktsioonitsenter aga tsentrivalkudel D1/D2, siis PSI puhul nii südamikupigmendid kui ka tsentripigmendid koordineeruvad kahel valgul PsaA ja PsaB. See võimaldab ergastuse ülekandedistantsi maksimaalselt lühendada. Vastavalt sisaldab PSI südamik ka suhteliselt palju pigmente, olles võimeline nt tsüanobakterites töötama ka ilma lisaantennita. Taimedes on ka sellel fotosüsteemil siiski pigmentvalkudele ehitatud valgust püüdev kompleks LHCI, sarnaselt PSII-ga. Reguleerides LHCII-s ja LHCI-s osalevate Chl molekulide arvu, on võimalik tasakaalustada PSII ja PSI elektronide ülekande kiirust võrdseks, mis on vältimatu nõue, kui kaks fotosüsteemi töötavad järjestikku.

Kogu PSI sisaldab 18 valguühikut, 173 klorofülli, 15 karotenoidi, 3 Fe_4S_4 klastrit ja 2 füllokinooni (joonis 5.28). Nagu öeldud, taimede PSI struktuur jaguneb kaheks funktsionaalseks osaks: PSI *südamik* ja LHCI *valgust püüdev kompleks* ehk antenn (tsüanobakteritel LHCI puudub). LHCI-sse on seotud 61 Chl. Südamik koosneb 12 valguühikust, millest kaks tähtsamat on PsaA ja PsaB, mis moodustavad sümmeetrilise põhidimeeri, sarnaselt valkudega D1 ja D2 PSII-s. Erinevus on aga selles, et kui D1 ja D2 koordineerivad ainult 6 tsentripigmenti ja elektroni aktseptorid, siis PsaA ja PsaB seovad suurema osa südamiku 96 klorofüllist, sh reaktsioonitsentri pigmendid ja elektroni edasikandjad.

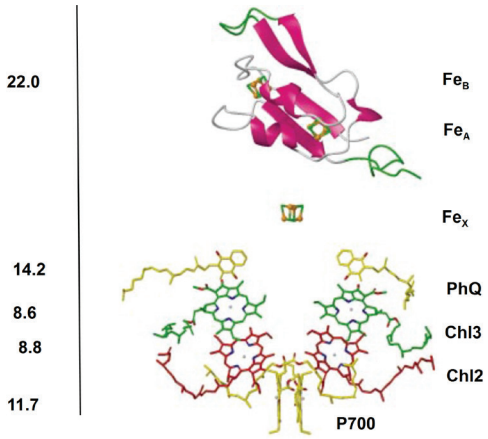


Joonis 5.27. Fotosüsteemid I ja II ujuvana tülakoidi membraanis. PSI südamikvalgud PsaA ja PsaB koordineerivad rohkem klorofülle kui PSII südamikvalgud D1 ja D2. Mõlema fotosüsteemi südamikuga on seotud valgust püüdvad kompleksid. PSI on näidatud monomeerina, PSII dimeerina.

PSI reaktsioonitsentri elektronide ülekande ahel koosneb kuuest klorofüllist, millele järgnevad kaks füllokinooni ja lõpuks kolm Fe_4S_4 klastrit (joonis 5.29). Nii nagu PSII-ski, on ka siin kaks paralleelset ahelat, mis seejuures on täiesti sarnased. Huvitav on, et ühe poole pigmendid ei ole koordineeritud ühe ja sellesama valguga: näiteks kui tsentriklorofülli P700 dimeeri monomeerid on üks PsaA ja teine PsaB valguga koordineeritud, siis järgmine Chl2 on koordineeritud just vastasvalguga PsaB, edasi Chl3 on jällegi PsaA-ga koordineeritud. Silma torkavad lühikesed elektroni hüppe vahemaad P700 ja füllokinoonaktseptori PhQ vahel, millele järgnevad hüpped Fe_4S_4 klastrite Fe_X, Fe_A ja Fe_B vahel on pikemad. Laengute lahutumine algab P700 dimeerist, milles kahe klorofülli kloriinide tasandid on paralleelsed 3,6 Å kaugusel. Füllokinooni – mis võiks olla Q_A analoog PSII-s – redokspotentsiaal on –0,82 V, samal ajal kui Q_A-l on see umbes –0,13 V. Radikaalipaar võiks seejuures ulatuda üle kõigi klorofüllide P700-st kuni füllokinoonini. Elektronitransport arvatakse toimuvat paralleelselt mõlemas ahelas,



Joonis 5.28. Taimede PSI-LHCI superkompleksi struktuur – PSI südamik koos valgust püüdva kompleksiga. Paneel A – vaade kõrvalt LHCI poolt, B – vaade strooma poolelt risti membraaniga, C – kofaktorid pealtvaates. Punased: klorofüllid mis osalevad elektronitranspordis; lillakaspunane ja roheline on südamiku klorofüllid; hallid – klorofüllid ja karotenoidid valgust püüdvas kompleksis.



Joonis 5.29. Fotosüsteemi I reaktsioonitsentri struktuur. Ka siin on kaks paralleelset ahelat nagu fotosüsteemis II, kuid mõlemad näivad olevat aktiivsed. Doonorpigment P700 (kollane) on dimeer kahest klorofüllist, järnevad klorofüllid Chl2 ja Chl3, mis ülikiiresti annavad elektroni edasi kinoonaktseptorile füllokinoon PhQ. Järgneb elektroni ülekanne FeS kandurite Fe_X, Fe_A ja Fe_B kaudu ferredoksiinile Fd. Arvud joonise vasakul poolel näitavad elektroni hüppe pikkust, Å.

kusjuures teoreetiliselt on võimalik kiiruskonstant lausa 10^{11} s^{-1} (10 ps), kuigi katsetes nii suuri kiirusi ei ole nähtud. Fe_X klaster on koordineeritud mõlema valgu poolt täpselt teljele ja selle redokspotentsiaal on –0,7 V. Vahemaade kaudu määratuna võiks elektroni liikumine olla järjekorras $Fe_X \rightarrow Fe_A \rightarrow Fe_B$.

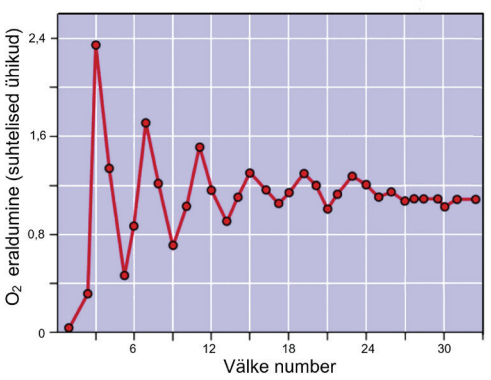
Ka PSI-l on oma valgust püüdev kompleks LHCI, mis vööna kinnitub valgu PsaF kaudu PsaA/PsaB poolt ülesehitatud südamiku ühele küljele, koosnedes neljast valgust Lhca1/Lhca4 ja Lhca2/Lhca3 (joonis 5.28). LHCI koordineerib 45 Chl *a*, 12 Chl *b* ja 13 karotenoidi. LHCI on südamikuga ühendatud mitme sildava klorofülli kaudu, mis paiknevad otse LHCI ja südamikku lahutavas vahes. Siiski arvatakse just nimelt see aste ergastuse liikumises olevat kiirust piirav, venitades ergastuse tsentrisse lõksustumise aega kuni 50 ps-ni.

Erinevalt LHCII-st on LHCI-s mõned klorofüllid, mille neeldumisspekter on tugevasti punasesse nihkunud – maksimumiga kuni 720 nm-ni, mis on energeetiliselt madalamal kui tsentripigmendil P700. Seda omadust kasutatakse sageli katsetes, milles on vaja elektronitranspordiahelat oksüdeerida: kui taimelehte valgustada 720 nm lainepikkusega „kaugpunase“ valgusega, siis PSI imeb elektrone kiiremini ära kui PSII neid ette söödab, mille tulemusena oksüdeerub kogu elektronitranspordi ahel PSII ja PSI vahel. Niisugused arvatakse olevat just need LHCI ja südamiku vahelised sildavad klorofüllid, mille kaudu liigub suur osa ergastusest – kuigi „punaste klorofüllide“ nii ulatusliku spektraalse nihke põhjus ei ole selge. Looduses on kaugpunast valgust päikesespektris küllaga – seda eriti Päikese madalama asendi puhul ja ka sügavamal taimkattes ülemiste lehtede varjus – mis aitab tasakaalustada kahe fotosüsteemi võimsusi. Tänapäeva gaaslahendus- ja LED-lampides on seda silmale vaevaltnähtavat spektri osa minimeeritud, mis aga tähendab, et kasutades neid valgusallikaid taimede kasvatamiseks, tuleb lisada kaugpunast spektriosa näiteks hõõglampide abil.

5.5.5. Vee lagundamise molekulaarmehhanism

Fotosüsteemi II unikaalne võime on lagundada vett, eraldades hapniku O_2 kujul. Nagu juba märgitud, peab $P680^+$ oksüdeeritud pigmendikompleksi redokspotentsiaal olema vähemalt +1,2 V, mis on kõrgeim (madalaima energiaga) teadaolevatest pigmentidest, et tõmmata endale elektron lausa vee molekuli küljest. Lahuses oksüdeeritud Chl molekulide redokspotentsiaal on hulga madalam, seega on siin oluline roll pigment-valk-seostel. Vee lagundamise kompleks on igal PSII reaktsioonitsentril oma ja kuulub sisuliselt reaktsioonitsentri koosseisu, kuid erilisuse tõttu kirjeldame teda siin eraldi.

Ühe O_2 molekuli eraldamiseks on vaja kahelt vee molekulilt eraldada kokku neli elektroni. Et iga footon suudab transportida vaid ühe elektroni, peaks O_2 eralduma iga neljanda footoni järel. Juba 1960-ndatel näitasid prantslane Pierre Joliot (sündinud 1932) ja holland-



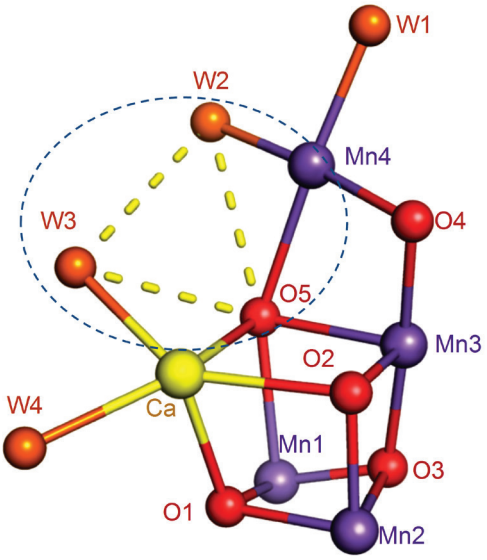
Joonis 5.30. Kui klorella suspensiooni valgustati 5-mikrosekundiliste ksenoonvälgetega, siis O_2 eraldus alles kolmanda, edasi aga iga neljanda välke järel. See tähendab, et neli elektroni võetakse ühekaupa mingist akumulaatorist ja siis lagundatakse ühekorraga kaks vee molekuli, asendades puuduvad elektronid akumulaatoris. Pimedas on esimene positsioon juba oksüdeeritud, seetõttu O_2 eraldub pärast kolmandat välget.

lane Bessel Kok (1918–1979), et rohelise vetika klorella suspensiooni valgustamisel fotokseenoonlambi 5 µs pikkuste välgetega eraldub O_2 tõesti perioodiga neli välget, kuigi pimedast alustades toimus esimene O_2-purse juba kolmanda välke järel (joonis 5.30). Sellest järeldub, et kui iga välkega lahkub üks elektron, siis elektroni lahkudes tekkinud positiivsed „augud" akumuleeritakse kusagil, kuni neid on kogunenud neli, ja siis korraga täidetakse augud elektronidega, lagundades selleks kaks vee molekuli. Küllaltki lihtne oli kindlaks teha, et positiivsete „aukude" akumulaatoriks on neli Mn aatomit, mis kuuluvad PSII koosseisu.

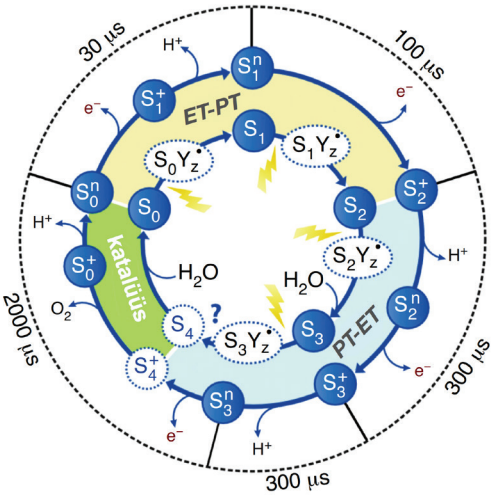
Akumulaatori oksüdatsiooniastme kasvu tähistatakse S-*astmetena* (S-*states*). Pimedas on reaktsiooni tasakaal niisugune, et üks elektron on juba eraldunud, jõudes oksüdatsiooniastmele S_1. Esimene ja teine ergastus suurendavad oksüdatsiooni vastavalt astmele S_2 ja S_3, kuid sellest veel ei jätku kahe H_2O lagundamiseks. Alles kolmas ergastus saavutab oksüdatsiooni S_4, mille juures struktuuriga seostub teine H_2O ja toimub lõplik vee lagundamine O_2 eraldumisega, kusjuures kõik elektroniaugud täituvad oksüdatsiooniastmele S_0. Otsekohe seostub ka järjekordne esimene H_2O substraat ja tasakaaluliselt eraldub esimene elektron, viies oksüdatsiooni väga kiiresti astmele S_1.

Tähtis on, et vee oksüdeerimine toimub nii sujuvalt, et keemiliselt aktiivseid vaheastmeid – eriti atomaarset hapnikku – ei vabane. Protsessi mõistmise tegi keerukamaks see, et iga elektroni ülekandega koos eraldub keskkonda ka prooton, nii et kogu kompleks kaotab iga astmega nii elektroni kui ka prootoni, säilitades konstantse laengu. Katseliselt on aga kindlaks tehtud, et Mn oksüdatsiooniaste siiski suureneb koos elektronide ülekandega – järelikult peab negatiivne laeng kogunema vee oksüdatsiooni vahevormides.

Suuri lootusi pandi PSII kristalli struktuuranalüüsi täiendamisele kuni lahutusvõimeni alla 2 Å (0,2 nm), mis teeks nähtavaks üksikud metalli aatomid ja vee molekulid. Praegune parim struktuur (joonis 5.31) näitab, et positiivse laengu akumulaatoritena funktsioneerivad 4 Mn aatomit pluss 1 Ca, mis paiknevad „väändunud tugitooli" struktuuris,



Joonis 5.31. Vee lagundamise Mn_4O_5Ca molekulaarkompleksil on „väänatud tugitooli" kuju, milles Mn4, Mn3 ja O4, O5 moodustavad seljatoe. Koordinatsioonisideme pikkus Mn, Ca ja O aatomite vahel on 2,1–2,6 Å, vesiniksideme pikkus vee molekulide W1, W2 ja hapniku O5 vahel on 3,1–3,3 Å. Punktiirjoonega ümbritsetud alas toimub arvatavasti vee lagundamine ja O=O-sidemete moodustumine.



Joonis 5.32. Laiendatud 9-astmeline Mn_4O_5Ca kofaktori S-astmete tsükkel. Tsükkel algab S_0^n astmega (*n* tähendab neutraalset). Elektroni eraldumine eelneb prootoni ülekandele (järjekord ET-PT) kuni astmeni S_2^+. Edasine astmete S_3^+ ja S_4^+ tekitamine nõuab prootoni eraldumist enne elektroni (järjekord PT–ET). S_0^n regenereeritakse pärast molekulaarse hapniku spontaanset eraldumist, millele otsekohe järgneb ühe substraat-vee sidumine ja deprotoneerimine.

olles ühendatud 5 O sillaga – kõik koos moodustavad need *vee lagundamise* Mn_4O_5Ca *kompleksi*. Selgunud on, et S_0 astmes otsekohe pärast O_2 eraldumist ja uue H_2O liitumist on kompleks seisus Mn(IV, III, III, III), kuid pärast S_1 astmesse üleminekut on see Mn(IV, II, IV, II). S_3 astmes saavutatakse tase Mn(IV, IV, IV, IV), mis ilmselt suureneb veel astme võrra, kuid otsekohe taastub algseis Mn(IV, III, III, III). Kuna Mn prootoneid ei sisalda, siis tulevad need veelt, mistõttu järkjärgulise oksüdatsiooni käigus suureneb negatiivne laeng vee radikaalvormidel, olles tasakaalustatud positiivse laengu akumuleerumisega Mn-l (joonis 5.32).

PSII üldstruktuur (joonis 5.26) selgitab elektronide liikumisteed. Fotooksüdeerunud $P680^+$ pigmentkompleks saab vähem kui 1 µs jooksul asenduselektroni türosiinilt Z (TyrZ). Türosiin on fenoolringi sisaldav aminohape, mis oksüdeerub OH-rühma elektroni kaotuse tõttu, vabastades samaaegselt ka prootoni. Praegused staatilised struktuurid ei ole siiski selgitanud vee lagundamise detailset käiku – kust eralduvad prootonid S-astmete kasvul? Edasimine-

kut on loota, kui õnnestub saada vee lagundamise kompleksi struktuure erinevatel S-astmetel.

5.5.6. Elektroni ja prootoni koostransport

Tuletagem meelde, et fotosüntees vajab mitte ainult kõrgemale tõstetud elektroni, vaid ka ATP energiat – et see elektron süsinikuga liita. ATP energia on eriline selle poolest, et põhineb negatiivsete laengute vahelistel tõukejõududel, samal ajal kui elektroni reduktiivne energia põhineb negatiivse ja positiivse laengu vahelisel tõmbejõul. Elu tekkimine osutus võimalikuks tänu sellele, et loodus õppis tõmbejõudude energiat muundama tõukejõudude energiaks, mis aga ei olnud üldsegi lihtne ülesanne, sest tarvis oli kokku liita mitme laengu energia, enne kui sellest jätkus ühe fosfaadi P_i liitmiseks ADP-le, et moodustada trifosfaat ATP. Selleks oli vaja konstrueerida membraaniga eraldatud ruumiosad, millesse koguda vajalikul hulgal reaktsiooni komponente. Evolutsiooni alguses olid need tuumata rakud. Hiljem, sümbioosi teel muundusid need kloroplastideks ja mitokondriteks tuumsete rakkude sees. Kloroplastide tiheda membraansüsteemi mõte ongi eraldada ruumiosad, kus saaksid koguneda ATP sünteesi energeetiliselt toetavad komponendid – prootonid. ATP sünteesi energeetiliseks aluseks on membraaniga eraldatud ruumiosade „energiseerimine", mille sisu ei ole midagi muud kui elektronide viimine membraani ühelt küljelt teisele, jättes prootonid kaasa toomata. Selle tulemusena tekib membraaniga eraldatud ruumiosade vahel elektripotentsiaalide vahe, mis tõmbab mahajäetud prootoneid elektronidega jällegi kokku.

Nagu juba teame, on mõlemas fotosüsteemis elektroni ülekanne organiseeritud nii, et doonorilt aktseptorile kandudes liigub see ühtlasi läbi tülakoidi membraani selle luumeniküljelt stroomaküljele, kusjuures elektroni paariline prooton jääb ikkagi luumenisse. Niimoodi oleks kindlustatud kahe prootoni kogunemine luumenisse iga kahte fotosüsteemi läbinud elektroni kohta – aga enne tuleks siiski selgitada, kuidas see elektron, mis PSII-s kandus läbi membraani, stroomast luumenisse tagasi sai – ja seejuures koos prootoniga?

Siit tulenebki elektroni ja prootoni koostranspordi tähtis tingimus: elektron kandub fotosüsteemides membraani luumeni poolelt strooma poolele üksinda, strooma poolelt luumeni poolele tagasi aga tuleb neutraalse molekuli koosseisus koos ühe stroomast laenatud prootoniga. Just niimoodi negatiivse ja positiivse laengu vahekord strooma ja luumeni vahel arenebki: elektronid viiakse stroomasse ilma paarilise prootonita, tagasi aga lastakse tulla koos prootoniga. Prootonid kogunevad luumenisse, elektronide laeng aga akumuleerub stroomas.

Fotosünteesi pimereaktsioonide Calvini-Bensoni tsükkel vajab oma statsionaarseks toimimiseks 3 ATP/CO_2 kohta, mis tähendab 3 ATP-d transpordiahelat läbinud 4 elektroni ehk ahela lõpus sünteesitud 2 NADPH kohta. Needsamad 4 elektroni, mis läbivad fotosünteesi val-

gusreaktsioonide ahela, peavad kindlustama 3 ATP sünteesi, et olla takistuseta üle kantud süsinikühenditele. Kui see igal elektronil ei õnnestu, siis jäävad mõned elektronid süsinikule üle kandmata, jäädes okupeerima NADPH kandureid. Niimoodi võib juhtuda, et osa elektrone moodustavad transpordiahelas tropi, sulgedes tee järgmistele. Teiste sõnadega tähendab see, et elektronitranspordiahela osa, milles ei õnnestunud transportida piisavalt prootoneid 3 ATP sünteesiks 4 e^- kohta, jääb edasisest fotosünteesist välja, olles täidetud elektronidega, mille kasutamiseks puudub ATP. Kui palju prootoneid iga elektroni kohta peaks luumenisse koguma, et vältida ATP puudujääki?

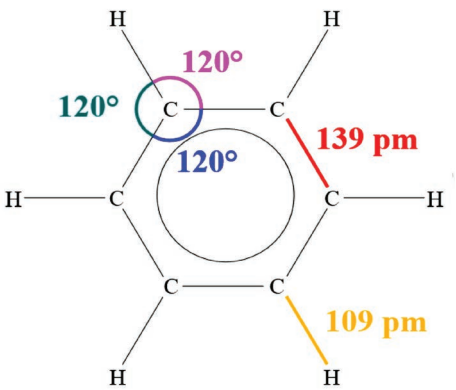
Siin puutume kokku ühe ATP sünteesi mehhanismi kõige põhilisema parameetriga, mis on prootonite kulu ehk ATP/H^+ suhe. ATP süntaasiga tutvume edaspidi põhjalikumalt, siin aga märgime vaid, et see on vesiveskitaoline pöörlev mehhanism, mida ajavad ringi elektrivälja ja rõhu toimel sellest läbi pressivad prootonid. Ringis paiknevad kolm ATP sünteesi taskut, mis tähendab sünteesitud 3 ATP-d ühe pöörde kohta. Prootonite kulu täisringi kohta usutakse olevat määratud CF_0 alaüksuste arvuga ringis, mis mitokondrite ATP süntaasil on 8, kloroplastidel mõnda aega usuti olevat 12, aga viimased andmed näitavad, et see on siiski 14. Niisiis, 3 ATP sünteesiks oleks tarvis 14 lahutatud e^-/H^+ paari, ehk iga elektron peab oma paarilisest H^+ st lahkuma keskmiselt 3,5 korda. Mittetäisarvuline suhe näitab, et kõik elektronid ei saa ühtemoodi käituda, vaid mõned elektronid peavad membraani läbima 3, teised aga 4 korda. Kui H^+/ATP kulu oleks siiski 3, peaksid kõik elektronid membraani läbima täpselt 3 korda. Aga kahes fotosüsteemis toimub see ju ainult kaks korda?

5.5.7. Difundeeruv elektronikandur kinoon

Fotosüsteemilt II kanduvad elektronid fotosüsteemile I läbi erilise valkkompleksi – tsütokroomi b_6f. Selles kompleksis toimub keemiline reaktsioon, millel on keskne tähtsus Elu energeetikas – see on Q-tsükkel ehk kinooni tsükkel, mille avastamise eest Briti biokeemik Peter Mitchell (1920–1992) teenis Nobeli auhinna (1978). Protsess põhineb kinooni molekuli sümmeetrial ning selle oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioonide otstarbekohasel ruumilisel organisatsioonil, mille tulemusena ühe kinooni 2-elektronilise oksüdeerimise käigus korratakse elektroni-prootoni ülekannet kaks korda, kandes üle kokku 4 prootonit.

See, et elektron läbib membraani mitte ainult valguse poolt ergastatud fotosüsteemis, vaid lisaks veel üks kord tsütokroomis b_6f toimuvas Q-tsüklis, on võimalik tänu kinooni molekuli erilisele omadusele. Kinooni molekuli tuumaks on 6-süsinikuline lame ringstruktuur, mis esialgse nime *benseen* sai oma päritolu järgi naftaproduktidest (vt ka joonis 9.4). Benseen on *aromaatne* süsivesinik, milline termin esialgu viitas niisuguste molekulide meeldivale lõhnale, kuid hiljem hakati selle sõnaga üldiselt tähistama tugevat tasapinnalist ringstruktuuri,

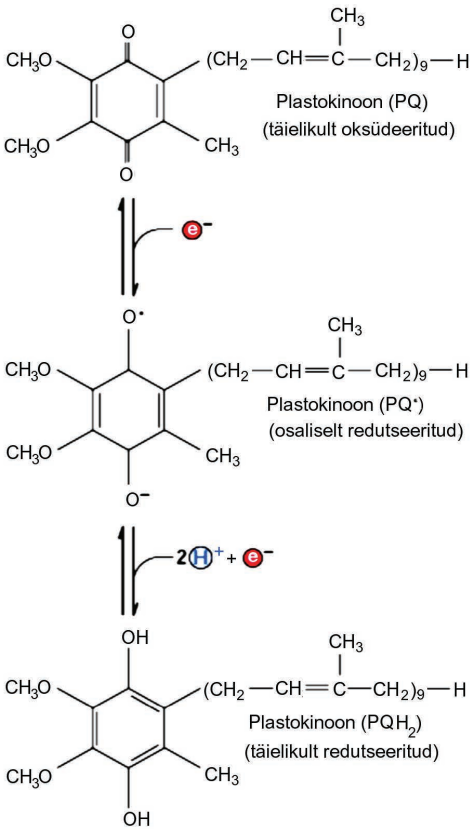
milles vahelduvad delokaliseeritud (omavaheline asukoht määramatu) üksik- ja kaksiksidemed C aatomite vahel (σ- ja π-sidemed). Kuna resonantsi tõttu ei ole π- ja σ-sidemete asukohad määratavad, siis joonisel 5.33 kujutatakse benseeni aromaatset struktuuri pideva σ- ja π-sidemete ringina. Keerukamates aromaatsetes ühendites võivad kaks-kolm niisugust ringi veel külgepidi seonduda. Aromaatsete ühendite eriline omadus on nende „keemiline stabiilsus", mille sisuks on C-de vaheline väga tugev side (ringi lõhkumiseks vajalik suur töö hulk). Bioloogias on aromaatsetel ühenditel suur tähtsus, näiteks on aromaatsed aminohapped histidiin, fenüülalaniin, trüptofaan ja türosiin, samuti sisaldavad aromaatset struktuuri kõik viis nukleotiidi – *adeniin*, *tümiin*, *tsütosiin*, *guaniin* ja *uratsüül*. Aromaatset konjugeeritud süsinikahelat sisaldavad ka heemid ja klorofüllid.



Joonis 5.33. Benseeni ring, mis on plasto- ja ubikinooni molekulaarseks aluseks. Sidemete pikkused on siin antud pikomeetrites, 139 pm = 1,39 Å.

Kinooni tuum erineb benseenist sellega, et aromaatne sidemete ring on katkestatud kahe hapniku sidumisega, tavaliselt ringi vastastippudes, nii nagu bensokinooni puhul, millega –CH= rühmade ühtlane ring katkestatakse (joonis 5.34). Konjugeeritud struktuur säilib kahel küljel, kuid enam mitte kogu ringi ulatuses. Seega ei ole niisugune benseeni derivaat enam aromaatne ühend. Ühe C juures ühenduva *isoprenüül-külgahela* pikkus määrab mõningal määral kinooni redokspotentsiaali, sellega ka tema keemilise nime ja spetsiifilise kasutamise ala bioloogilises elektroni ülekandes. Fotosünteesis tähtsas *plastokinoonis* on üheksa isoprenüüli ühikut, mitokondriaalses hingamises lööb kaasa aga kümne isoprenüüli ühikuga ubikinoon. Kinoon taandub kergesti, sidudes kaks elektroni, seega katkestades korraga mõlemad O=C-topeltsidemed. Molekuli neutraalsuse säilitamiseks haaratakse keskkonnast kaks prootonit, nii tekib kinooni redutseeritud vorm *hüdrokinoon* ehk *kinool*. Hüdrokinoonis taastekib kogu ringi kattev konjugeeritud sidemete süsteem, seega hüdrokinoon on aromaatne ühend. Oma isoprenüül-saba tõttu on kinoon tugevasti hügrofoobne, vees lahustumatu, nii et elusrakkudes saab ta paikneda ainult membraanide lipiidkeskkonnas. Sealsamas paiknevad ka elektrone edasi andvad fotosüsteemid, nagu ka mitokondriaalses hingamises elektrone kandvad valkkompleksid.

Redutseerudes kaks elektroni juurde saanud kinoon säilitab neutraalsuse, haarates prootonid keskkonnast, aga membraanis lipiidide vahel vabu prootoneid ei



Joonis 5.34. Plastokinooni struktuur. Kinoon on benseeni aromaatne ring, kuid katkestatud hapniku sidumisega sümmeetriliselt ülemise ja alumise C juures.

ole. Siin tuleb ilmsiks looduse järjekordne oskus molekulide omadusi Elu huvides ära kasutada: redutseerudes saab kinoon siduda prootoni ainult väljastpoolt membraani, vesikeskkonnast. Organiseerides elektronide ülekande niimoodi, et kinooni redutseerudes seotakse prootonid membraani ühel poolel, kinooli oksüdeerudes aga peavad prootonid lahkuma membraani teiselt poolelt, ongi kinooni redutseerumine-oksüdeerumine paardunud prootonite ülekandega läbi membraani. Võtmekoht siin on selles, et elektroni kandjaks on valitud aine, mis ise vesikeskkonda ei välju, kuid eksponeerib oma laengut sellele küllalt lähedal, et prooton kaasa haarata või sellest vabaneda.

Teine tähtis koht on see, et elektron peab kinoonile saabuma ilma kaasneva prootonita ja elektron peab ka kinoolilt lahkuma vastuvõtjale, kuhu prooton talle järgneda ei saa. Fotosünteesis saabub elektron küll vee molekulilt, kuid fotosüsteemis II kandub läbi membraani kinoonile, mis asetseb membraani teisel, stroomaküljel, jättes prootoni luumenipoolele. Transpordiahelas kinool oksüdeerub, kandes elektroni üle raua aatomile, mis paikneb tsütokroomi struktuuris Fe^{3+} seisundis, redutseerudes Fe^{2+} seisundisse ilma prootonit kaasamata. Seega, teine võtmekoht elektroni-prootoni transpordis on elektroni ülekanne hüdrokinoonilt metallile, kuhu prooton järgneda ei saa.

Tuletagem meelde, et fotosünteesi valgusreaktsioonid kannavad elektrone üle ühekaupa, nii nagu kvandid juhuslikult saabuvad. Seega, kinoon kui PSII elektroni aktseptor lihtsalt peab olema valmis võtma vastu ka ühe elektroni. Põhimõtteliselt võib kinoon redutseeruda/oksüdeeruda ka ühekordselt, aga selles „semikinooni" vormis valentsid tasakaalus ei ole, nii et põhimõtteliselt on tegu semikinooni radikaaliga. Semikinoon on väga ebastabiilne ühend, mis võib stabiliseeruda kahel viisil – kas sidudes ühe elektroni ja moodustades hüdrokinooni või vabanedes elektronist kinooni sei-

sundi kasuks. Seega *semikinoon on samaaegselt nii tugev redutseerija kui ka tugev oksüdeerija*. Semikinooni üks elektron on energeetiliselt nii kõrges seisus (negatiivse redokspotentsiaaliga), et on võimeline üle hüppama isegi O_2 molekulile, redutseerides selle nn superoksiidi radikaaliks O_2^-. Hapniku aktiivsed vormid tekivad metabolismis suure tõenäosusega just seal, kus kinoon esineb semikinooni vormis.

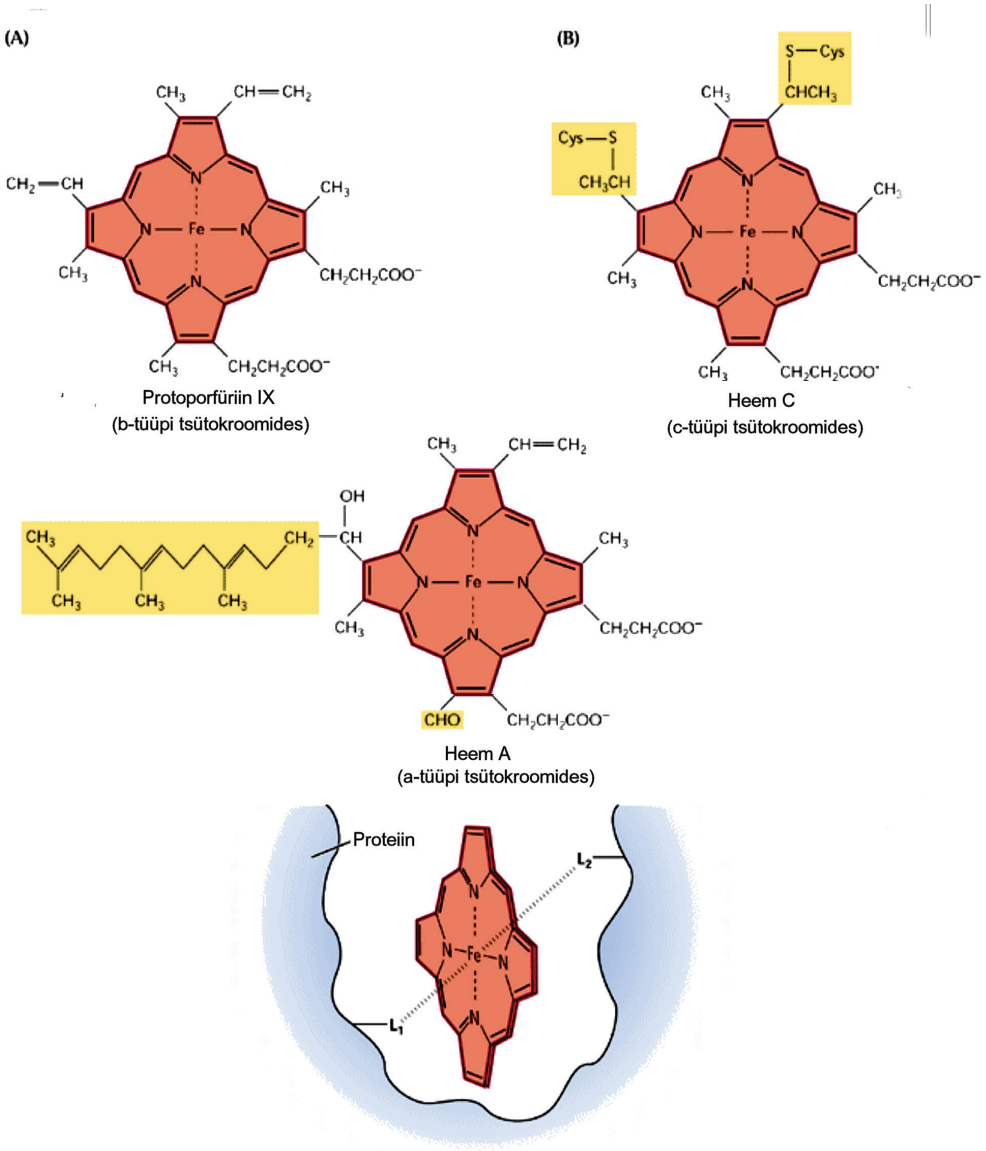
Kinoonimolekuli jäika sümmeetrilisust on loodus oskuslikult kasutanud selleks, et kinooli koosseisus tsütokroomile saabuvast kahest elektronist üks strooma poolele tagasi põrgatada, et see seal prootoni seoks ja uuesti luumeni poolele tuleks. Protsess, mida nimetatakse Q-tsükliks, toimub valkkompleksis, milles esinevad raua aatomil põhinevad elektronikandjad struktuurid – tsütokroomid – ja mida üheskoos nimetatakse tsütokroom b_6f kompleksiks (lühendatult Cyt b_6f).

5.5.8. Tsütokroom b_6f ja Q-tsükkel

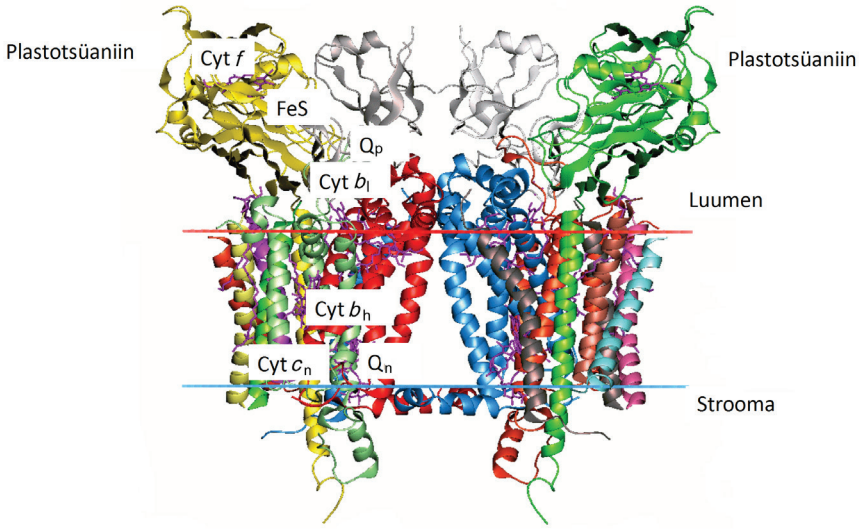
Tsütokroom b_6f on fotosünteesi elektronitranspordis kahe fotosüsteemi vahel funktsioneeriv valkkompleks, mille eriline ülesanne on suurendada elektronidega koos läbi membraani kantavate prootonite arvu, kasutades selleks kinooni molekuli sümmeetriaomadust. Kui ensümoloogias on tegelikult funktsioneeriv molekul või selle osa *prosteetiline rühm*, siis tsütokroomi elektronitranspordis on prosteetiliseks rühmaks *heem*, milles aktiivseks aatomiks – nimetatud ka *kofaktoriks* – on raud. Heem on klorofüllisarnane konjugeeritud sidemete ringstruktuur, kuid benseenist erinevalt osalevad selles 16 C aatomit ja 2 N aatomit (joonised 5.35 ja 9.6).

Ringi keskel on nelja N aatomi vahel koordineeritud raud Fe^{3+} seisundis. Klorofüllis, kus tsentris on koordineeritud Mg^{2+}, nimetatakse niisugust struktuuri protoporfüriiniks, mis on sinakasrohelist värvi; kui aga koordineeritud on Fe^{3+}, siis on üldine värvus pruunikaspunane, nii nagu veeniverel, kus sarnane heem esineb hemoglobiini koosseisus ilma seotud hapnikuta. Olenevalt külgsidemetest määratakse heemid kas *b*-, *c*- või *a*-tüüpi ja vastavalt on veidi erinev ka nende värvus. Peale külgsidemete sõltub heemi värvus veel tsentriraua redukt-sioonitasemest, mis võimaldab spektraalselt määrata, kas heem on redutseeritud või oksüdeeritud seisundis. Elektroni ülekandestruktuurides kinnitub heem sageli kahe transmembraanse valguspiraali vahele, kus seda siis olenevalt külgrühmadest nimetatakse *b*-, *c*- või *a*-tüüpi tsütokroomiks.

Tsütokroom b_6f kompleks on struktuurselt homodimeer – see on kahest ühesugusest valkkompleksist koosnev superkompleks (joonis 5.36). Kumbki monomeer koosneb kaheksast alaühikust, millest funktsionaalselt tähtsamad on järgmised: 32 kDa tsütokroom *f* (tähis *f* tuleneb selle esinemisest taimelehtedes, klassifikaatori järgi on see aga *c*-tüüpi tsütokroom); edasi 25 kDa tsütokroom b_6, milles on koordineeritud kaks *b*-tüüpi heemi b_l ja b_h (vastavalt madalama ja kõrgema redokspotentsiaaliga) ning



Joonis 5.35. Heem on klorofüllisarnane konjugeeritud sidemete ringstruktuur, mis sisaldab 16 C aatomit. Ringi keskel on nelja N aatomi vahel koordineeritud raud Fe^{3+} seisundis, mis annab heemile pruunikaspunase värvuse. Olenevalt külgsidemetest määratakse heemid kas *b*-, *c*- või *a*-tüüpi.



Joonis 5.36. Tsütokroom b_6f on homodimeer, milles kumbki monomeer seob 4 heemi ja ühe FeS elektronikandja. Substraat plastokinool seotakse luumenipoolses Q_p-taskus (p tähendab positiivset potentsiaali, joonisel on luumen üleval). Luumenipoolne (positiivne) elektroni ülekande rada sisaldab Rieske FeS kompleksi ja tsütokroomi *f*, lõppedes plastotsüaniinil. Stroomapoolne (negatiivne) elektroni ülekande rada sisaldab heeme b_l ja b_h ning heemi c_n, lõppedes sekundaarse kinooni redutseerimisega taskus Q_n. Sekundaarne kinoon vabaneb ja oksüdeeritakse taskus Q_p.

heem c_n; lisaks veel 19 kDa 2Fe-2S prosteetilist rühma kandev valk, nn Rieske FeS valk, ja lõpuks rida struktuuri stabiliseerivaid väikevalke. Monomeeri summaarne molekulmass on 217 kDa.

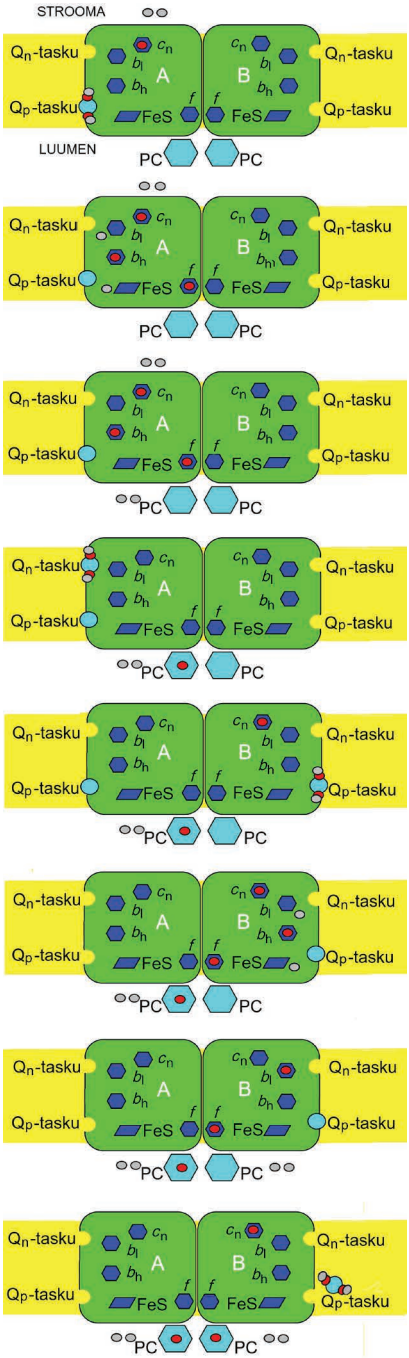
Elektroni ülekande substraat ehk doonor on plastokinool ja aktseptor *plastotsüaniin*. Q-tsükkel on biokeemiline süsteem, mis võimaldab korraga eraldada hüdrokinoonilt kaks elektroni, salvestada need vahekandjatel ja viia järgemööda üle üheelektronilisele aktseptorile plastotsüaniinile. Selle protsessi käigus funktsioneerivad Cyt b_6f kompleksi kaks monomeeri koordineeritult, kandes kumbki üle ühe elektroni.

Fotosüsteemis II redutseeritakse kinoon hüdrokinooniks (kinooliks), see vabaneb PSII Q_B sidumistaskust ja difundeerub kiiresti (vähem kui millisekundiga) tsütokroomi b_6f Q_p sidumistaskusse (joonis 5.36), mis asub (kokkuleppeliselt) esimesel monomeeril membraani luumenikülje lähedal (indeks p tähistabki siin „positiivset“ membraani poolt, seda, mis piirneb luumeniga; positiivne laeng tuleneb sellest, et sellel tülakoidimembraani poolel kogunevad prootonid). Q-tsükli staadiumid on illustreeritud joonisel 5.37. Q_p taskus paikneb kinool niimoodi, et üks OH-rühma elektrone saab lahkuda Rieske FeS kandjale. Oksüdat-

siooniprotsessi kiirendab see, et prooton liigub koos elektroniga, stabiliseerudes FeS läheduses asetseval histidiinil His155. See üheelektroniline oksüdeerumine tõstab järelejäänud semikinooni elektroni energiataset sel määral, et see on võimeline üle kanduma madalapotentsiaalsele (kõrgema energiatasemega) tsütokroomile b_l, mis asetseb kinooli teise OH-rühma lähedal. Ka siin kiirendab ülekannet võimalus liikuda koos prootoniga, mis stabiliseerub lähedal asetseva glutamaadi Glu78 karboksüülrühmal. Niisugune „hargnev" (*bifurcated*) oksüdeerumine väldib semikinooni kauakestvat olekut, mis oleks võimeline elektroni ülekandeks O_2-le, ja sellega seotud hapniku aktiivühendite teket.

Madalapotentsiaalselt Cyt b_l heemilt liigub elektron väga kiiresti edasi kõrgepotentsiaalsele (madalama energiatasemega) heemile Cyt b_h, aga pöörates tähelepanu nende heemide asendile (joonis 5.36) näeme, et ühtlasi liigub elektron ka lähemale membraani stroomaküljele. Nüüd võtame esialgu teadmiseks, et sealsamas kõrval, monomeeril A asetsev heem Cyt c_n on säilitanud redutseeritud seisundi eelmisest elektronitranspordi tsüklist ja monomeeridevahelises tühimikus on veel ka üks oksüdeeritud kinoon, mis seondub stroomapoolses Q_n (negatiivses) taskus. Kiiresti lähevad mõlemad elektronid heemidelt c_n ja b_h kinoonile, mis haarab stroomast kaasa kaks prootonit, otsekohe lahkub Q_n taskust ja seondub teise monomeeri Q_p taskusse – kõik see käib nii kiiresti, et esimesel monomeeril on Q_p tasku veel kinni äsjaoksüdeeritud kinooni all. Selle - sekundaarse - hüdrokonooni hargnev oksüdeerumine toimub monomeeril B, kus üks elektron ja prooton liiguvad selle monomeeri Fe_2S_2 kompleksile ja histidiinile, teine elektron ja prooton Cyt b_l heemile ja glutamaadile, kust elektron otsekohe liigub edasi Cyt b_h ja võimalik, et Cyt c_n heemile. See elektron jääbki nüüd deponeerituks ootama Q-tsükli järgmist ringi.

Igast primaarsest, värskelt redutseeritud kinoolist läheb üks elektron otse tsütokroomile *f* ja sealt plastotsüaniinile, teine elektron läheb läbi membraani Cyt b_h kaudu sekundaarsele kinoonile, mille redutseerib koos eelnevalt deponeeritud c_n elektroniga. Sekundaarse kinooli elektronid on mõlemad teisel ringil. Neist üks läheb nüüd Cyt *f* kaudu PC-le, teine aga deponeeritakse c_n-le tagasi ootama kolmandat ringi. Iga primaarse kinooli üks elektron läbib tsükli üks kord, teine elektron aga läbib tsükli pooltel juhtudel kaks, pooltel kolm korda. Võib ka ette kujutada, et deponeeritud elektron ei vahetu, vaid jääbki ringlema, niisamuti võib monomeeride vahelises koopas ringelda mingi üksainus sekundaarne kinoon. Iga kord kannab elektron endaga prootonit, mis vabaneb luumenis – seega *keskmiselt kannab iga elektron luumenisse kaks prootonit*.



1. **Kinool kahe elektroni ja kahe prootoniga seondub A monomeeri Q_p taskus**

2. **Üks elektron kandub FeS kompleksile, teine b_l heemile, prootonid kaasatud (vt tekst)**

3. **Üks elektron kandub Cyt *f* heemile, teine Cyt b_h heemile, prootonid väljuvad luumenisse, Q_n taskusse on seondunud oksüdeeritud kinoon**

4. **Positiivse raja elektron kandub plastotsüaniinile, heemidelt b_h ja c_n kanduvad kaks elektroni Q_n kinoonile, mis haarab kaks prootonit stroomast**

5. **Monomeeri A Q_n-taskust vabaneb kinool ja seondub monomeeri B Q_p-taskuga**

6. **Monomeeril B üks elektron kandub FeS kompleksile, teine heemile b_l, prootonid kaasatud (vt tekst)**

7. **Üks elektron kandub heemile *f*, teine heemile b_h, prootonid vabanevad luumenisse**

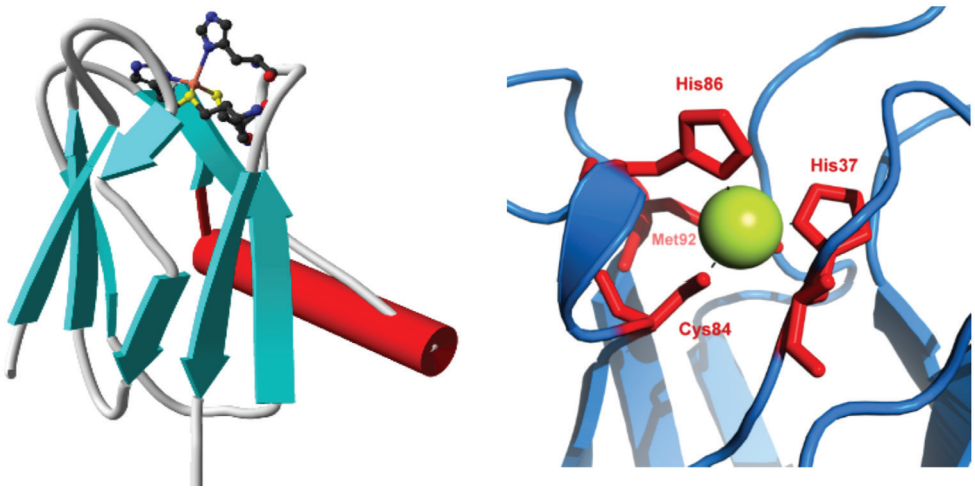
8. **Monomeeri B Q_p-tasku vabaneb, olles valmis alustama järgmist Q-tsüklit. Nüüd on heem c_n eelredutseeritud monomeeril B.**

Joonis 5.37. Q-tsükli staadiumid.

Elektroni lõppaktseptor Q-tsükli jaoks on plastotsüaniin (PC). See on 10 500 Da (99 aminohapet) väike valk, milles elektronikandjaks on vask, Cu^{2+}/Cu^{+} (joonis 5.38).

Plastotsüaniin difundeerub luumeni veefaasis, kandes elektroni Cyt *f* ja PSI doonrpigmendi P700 vahel. Plastotsüaniini paigutamine hügroskoopsesse luumenisse teeb võimatuks elektroni otseülekande temale hüdrokinoonilt, mis ise saab difundeeruda vaid hügrofoobses lipiidkeskkonnas. Niimoodi välditakse „lühiühendust" – et mööda minnes Cyt b_6f kompleksist ja Q-tsüklist PQH_2 taandaks PC otse. Elektroni ülekanne Rieske Fe_2S_2 kompleksilt plastotsüaniinile toimub Cyt *f* kaudu, mis asetseb Fe_2S_2 kompleksist umbes 25 Å eemal Cyt b_6f superkompleksi luumenisse ulatuvas osas (joonis 5.36). Kuna nii pikk elektroni hüpe on vähetõenäone, siis mõnda aega oli see rada väheusutav, kuni õnnestus saada struktuurseid kujutisi, mis näitasid hoopiski väiksemat vahemaad F_2S_2 kompleksi ja Cyt *f* vahel (need pildid tehti küll mitokondriaalsel Cyt b_6f kompleksil, kus elektroni kandjaks oli Cyt *f* asemel Cyt *c*), aga samal ajal suuremat vahemaad Q_p tasku ja F_2S_2 kompleksi vahel.

See tähendab, et Cyt b_6f on nii-öelda molekulaarne masin, milles väljaulatuv valksilmus muudab oma asukohta, kandes F_2S_2 kompleksi kord oksüdeeritava hüdrokinooni lähedale, siis jälle redutseeritava Cyt *f* lähedale – nii et seekord on elektroni ülekandmine F_2S_2-lt Cyt *f*-le seotud lausa valksüsteemi füüsilise liikumisega. Esialgu arvati, et niisugune elektroni ülekanne peaks olema väga aeglane, aga varsti näidati, et lingu otsas difundeerumine pole sugugi aeglasem kui see oleks vabalt liikudes. Siiski on elektroni

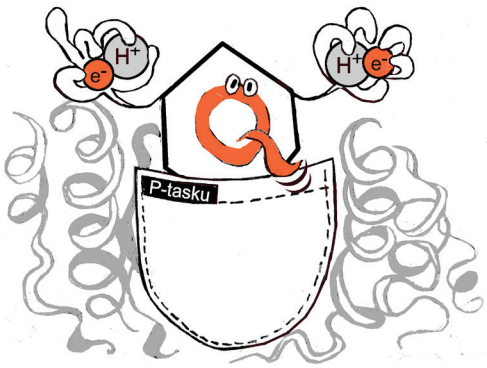


Joonis 5.38. Plastotsüaniin.

ülekanne F_2S_2 kompleksilt Cyt *f* kaudu PC-le Q-tsükli kõige aeglasem staadium, mis mõõtmiste kohaselt nõuab sageli aega üle 10 ms – selle põhjus aga ei ole valklingu mehaanikas, vaid hoopis prootonite tasakaalus.

Ärgem unustagem, et esimene hargnev elektroni ülekanne hüdrokinoonilt F_2S_2 kompleksile toimus koos paralleelse prootoni ülekandega lähedal asuvale histidiinile, sellega vältides energiat nõudvat laengute lahutamist. Edasi aga prooton koos elektroniga Cyt *f*-le minna ei saa, vaid laengud peavad lahutuma. Prootoni eraldumine hapetest vesilahusesse on tuntud kui dissotsiatsioon, mida iga happe juures iseloomustab pK – see on niisugune keskkonna pH väärtus, mille puhul tasakaaluliselt on pool happe molekulidest dissotsieerunud seisundis. Ka redutseerunud F_2S_2-His155 kompleksil on oma iseloomulik luumeni pH väärtus, mille juures prooton on võimeline iseeneslikult luumenisse eemalduma, aga see ei ole „staatiline" parameeter nagu hapetel, vaid dissotsiatsioon toimub koos samal ajal eemalduva elektroniga – viimane lahkub Cyt *f*-le ja sealt kohe edasi PC-le. Tuleb välja, et luumeni pH määrab prootoni juurdetulemise võimaluse sinna, aga selle kaudu ka elektronide liikumise võimaluse (kiiruse) läbi Q-tsükli osa Rieske F_2S_2 kompleksilt tsütokroomile *f*.

Ei His155 ega ka Glu78 ole eksponeeritud otseselt luumeni pinnal. Prootonid väljuvad läbi eriliste „kanalite" ka sügavamalt, kusjuures prootoni kanaliks on enam-vähem pidev



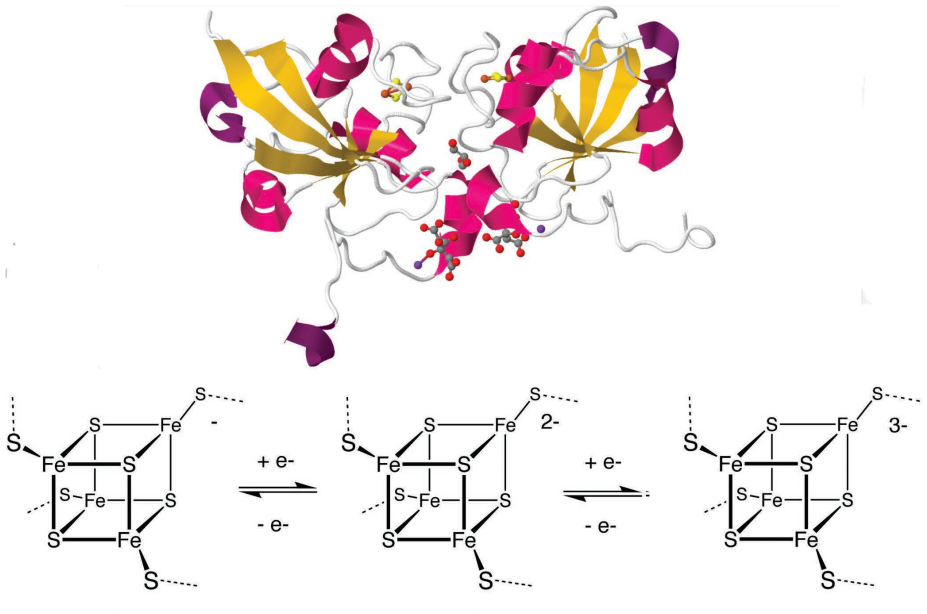
Kinool taskus

veemolekulide rida, mis moodustub valgu sees. Prootonite kontsentratsiooni erinevus niisuguse kanali otste vahel – ühelt poolt protoniseeritud aminohapetes, teiselt poolt luumeni pinnal vees – määrabki elektronide liikumise kiiruse läbi Q-tsükli.

Seda olukorda, kus prootonite voog määrab elektronide voo kiiruse, on loodus kasutanud regulatsioonisüsteemi sisseseadmiseks, mis seab elektronide voo läbi fotosünteesi valgusreaktsioonide vastavusse prootonite vooga, mis kuluvad ATP tarbimisele fotosünteesis. Alajaotuses 5.6.3 tuleme selle juurde veel tagasi, esialgu aga vaatame, kuidas elektronid valmistuvad ülekandumiseks süsinikühenditele.

5.5.9. Ferredoksiin ja NADPH

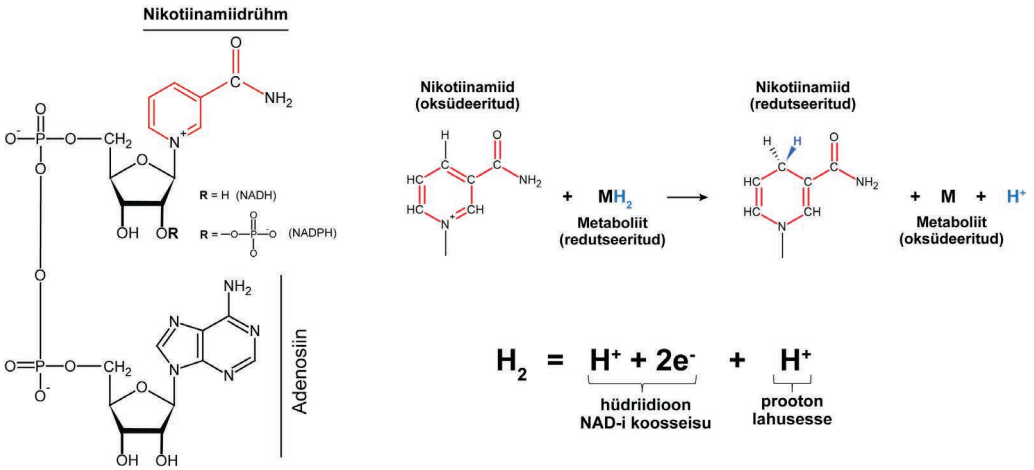
Fotosüsteemi I aktseptorpoole FeS-struktuuridelt Fe_X, Fe_A ja Fe_B (joonis 5.29) liigub elektron edasi ferredoksiinile (joonis 5.39).



Joonis 5.39. Ferredoksiin on kas Fe_4S_4 (bakterites) või Fe_2S_2 elektronikandjaga valk. Olles kõrge negatiivse potentsiaaliga, on see paljude redutseerimireaktsioonide alguspunkt kloroplastis.

Ferredoksiin on stroomas difundeeruv väike valk (umbes 100 aminohapet), milles elektronikandjaks on Fe_4S_4 (bakterites) või Fe_2S_2 tüüpi struktuur, milles Fe ja S aatomist koosnev aktiivosa on nelja tsüsteiiniga koordineeritud selle väävli kaudu. Kloroplastis on ferredoksiinil eriline tähtsus, sest ta on kõige madalama redokspotentsiaaliga (kõrgeima energiaga) difundeeruv elektronikandja, mis võib mängida elektronide „jaotuspunkti" rolli ainevahetusradade vahel. Ferredoksiinilt saavad alguse lisaks süsiniku taandamise rajale veel lämmastiku ja väävli taandamise rajad, aga ferredoksiin taandab tioredoksiini vahendusel ka süsiniku taandamise tsükli ensüümide valke, määrates nende aktivatsioonitaseme. Sellega saavutatakse olukord, et pimedas on süsiniku taandamise tsükkel mitteaktiivne, vältimaks hingamisesuunalisi pöördreaktsioone.

Süsiniku taandamisreaktsioonis osalemiseks kantakse elektronid ferredoksiinilt *nikotiinamiid adeniindinukleotiidfosfaadile* NADPH, millelt need kanduvad edasi süsinikühenditele. NAD(P)H sisaldab kahte nukleosiidi – adeniini ja nikotiinamiidi – mis on ühendunud fosfaatrühmade kaudu. Adeniini riboos võib sisaldada fosfaatrühma (joonisel 5.40 tähistatud R) või mitte, vastavalt on tegu nikotiinamiid-adeniindinukleotiidi (NADH) või nikotiinamiid-adeniin-dinukleotiid-fosfaadiga (NADPH).

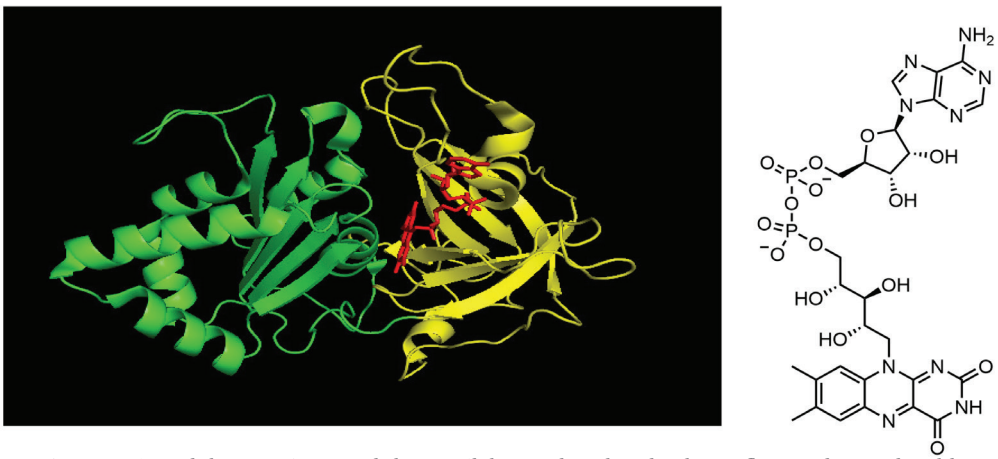


Joonis 5.40. Nikotiinamiid-adeniin-dinukleotiid NAD(P)H sisaldab nukleosiide adeniin ja nikotiinamiid, mis on ühendatud fosfaatrühmade kaudu. Adeniini riboos võib sisaldada fosfaatrühma (tähistatud R). Ühendi taanduvaks osaks on nikotiinamiid, mis seob hüdriidiooni H^- (prootoni koos kahe elektroniga).

Ühendi taanduvaks osaks on nikotiinamiid, mis oksüdeerunud vormis oleks täiuslik aromaatne benseeniring, kui vaid ühes positsioonis süsinik ei oleks asendunud lämmastikuga, mis „sunniviisiliselt" on eemaldanud ühe elektroni, kuid elektronkate jääb siiski benseenisarnaseks positiivseks iooniks. Tüüpilise kinoonituumana seob NAD(P)$^+$ taandudes kaks elektroni, kuid ainult ühe vesiniku (joonis 5.40). Redoksreaktsioonides käituvad NADH ja NADPH sarnaselt. Fosfaatrühma olemasolu või puudumise abil on võimalik isoleerida omavahel kahte redokssüsteemi rakus, näiteks taimerakkudes osaleb NADPH fotosünteesiprotsessides kloroplastis, NADH aga hingamisprotsessides mitokondris, kusjuures kummagi süsteemi reduktsioonitase võib olla erinev tänu sellele, et elektrone üle kandvad ensüümid tunnevad fosfaadi olemasolu või selle puudumist.

Elektronide edasikanne ferredoksiinilt NADP$^+$-le toimub ensüümi ferredoksiin-NADP$^+$ reduktaasi (FNR) vahendusel. See ensüüm esineb nii vabalt kloroplasti stroomas kui ka membraanseotuna PSI juures. FNR kannab elektronid ühekaupa üle ferredoksiinilt – mis seob ühe elektroni – NADP$^+$-le, mis stabiliseerub, sidudes kaks elektroni. Elektronide vahendajaks on *flaviinadeniin dinukleotiid*, mis on valguga integreerunud niimoodi, et selle ühekordselt taandatud semikinoonseisund on stabiilne.

FNR on aktiivne ka pöördreaktsioonis, taandades ferredoksiini NADPH arvel, kuid arvestades suurt redokspotentsiaali erinevust (NADPH/NADP$^+$ on positiivsem kui Fd^-/Fd, seega energiatasemelt madalam), on taandatud Fd^-



Joonis 5.41. Ferredoksiin-NADP⁺ reduktaas. Elektronide vahendajaks on flaviinadeniin dinukleotiid (joonisel paremal), mis on valguga integreerunud niimoodi, et selle ühekordselt taandatud semikinoonseisund on samuti stabiilne, võimaldades akumuleerida järjestikku kaks elektroni.

kogunemine võimalik vaid väga kõrge NADPH/NADP⁺ suhte juures, või siis peab tekkinud Fd^- otsekohe oksüdeeritama edasises metabolismis. NADPH on fotosünteesis elektronide ülekandeahela – seega fotosünteesi valgusreaktsioonide – viimane lüli, millelt elektron kandub üle juba süsinikühendile – orgaanilisele happele, tõstes selle taandustaseme süsivesikuks.

5.6. ATP süntees ja ATP süntaas

5.6.1. ATP sünteesi mehhanism

Fotosünteesi valgusreaktsioonideks kutsutakse protsessi seda faasi, milles valmistatakse ette energeetilised tingimused CO_2 taandamiseks. Taandamiseks vajalikud elektronid kogutakse NADPH-le, et sealt nad siis üle kanda süsinikule. Aga võta näpust – selgub, et elektronid istuvad NADPH-l „mugavamalt" kui süsinikuühenditel ega soovi oma asukohta vahetada. Ainevahetuses on sageli tegu niisuguste „kohalike" vastuoludega ja nende ületamiseks on loodus leidnud abivahendi – midagi üldiselt kasutatava energeetilise valuuta sarnast – adenosiintrifosfaadi ehk ATP.

Energiakandjaks on selles aines otsesemalt ortofosfaadi jääk $H_2PO_4^-$ või selle rohkem dissotsieerunud ioonvorm, mis seotakse substraadile enne kriitilist reaktsiooniastet. ATPs on kolm fosfaadijääki ühte ritta pakitud, ületades nendevahelist tugevat elektrilist tõukejõudu. Vabastades otsmise (γ)-fosfaadi hüdrolüüsi teel, tõukub see ATP koosseisust lahti ja kinnitub uue peremeesmolekuli koosseisu. Viimase jaoks on juurdetulnud fosfaat rikkus, mida saab realiseerida näiteks ahela järgmises reaktsioonis, kus energeetiliselt vastumäge toimuva molekulaarse

muutuse saab teostada, kui vastutasuks vabastada fosfaat.

Ühe fosfaadi sidumise/vabastamisega saavutatav energeetiline efekt ei ületa tavaliselt 10–15 kJ mol^{-1}. Efekt on suurem, kui substraadile seotakse kaks fosfaati nii lähestikku, et need omavahel tõukuvad. Fotosünteesis näiteks on kaks fosfaati seotud kolmesüsinikulise bifosfoglütseerhappega, millele NADPH kannab kaks elektroni ja prootoni, samaaegselt vabastades ühe fosfaatidest koos hapnikuga. Niisamasuguse võttega on võimalik tekitada vähepöörduvaid astmeid metabolismis üldisemalt: näiteks Calvini-Bensoni tsüklis seotakse CO_2 5-C (viiesüsinikulisele) ribuloos-1,5-bisfosfaadile, mis pärast CO_2 liitmist pöördumatult lõheneb kaheks 3-C monofosfaadiks.

Pidevalt toimuvas ainevahetuses kaasneb niisuguse fosforüülimise-defosforüülimisega vajadus ATP järele, millest fosforil põhinev energiaringe alguse saab. ATP-d ennast on aga kudedes väga vähe. Tüüpilises keharakus kasutatakse ATP molekul ära ühe minuti jooksul pärast selle moodustumist. Intensiivselt fotosünteesivates taimelehtedes toimub see isegi mõne sekundiga. Sellepärast on arusaadav, et ATP taastootmise mehhanismid on elulise tähtsusega. Võimalik, et ATP sünteesi tuleks lugeda Elu kõige iseloomulikumaks tunnuseks, sest ilma selleta toimivaid eluvorme teada ei ole. Miks kõigist viiest nukleotiidist on primaarseks energiakandjaks osutunud just adenosiintrifosfaat, jääb esialgu evolutsiooni saladuseks. Fotosünteesi biokeemiline osa ehk „pimereaktsioonid“ vajavad 3 ATP molekuli, selleks et ühe O_2 eraldumisel vabanevad 4 elektroni ära kasutada ühe CO_2 taandamiseks.

Nagu juba rõhutatud, on ATP süntees üks keerukamaid ja olulisemaid eluprotsesse, sest selleks tuleb redoksreaktsioonides avalduv elektroni ja tuuma vahelise tõmbejõu energia muundada fosfaatrühmade elektronkatete vaheliste tõukejõudude energiaks. Vahepealse astmena muundatakse elektroni redoksenergia kõigepealt elektrivälja energiaks kahte ruumiosa eraldaval biomembraanil, kust see edasi teisendatakse elektronide laengu välja energiaks ATP molekulis. Kogu selle protsessi energeetiliseks algallikaks on PSII aktseptorpoolel elektroni kõrge redoksenergia, mis langeb muundudes tülakoidide osmootse prootonrõhu potentsiaaliks siis, kui elektronid läbivad Q-tsüklit tsütokroom b_6f kompleksis. Jõudnud PSI doonorpigmendile P700, vajavad elektronid uut valgusenergiasüsti, et piisavalt kõrgelt kukkuda süsinikühenditele, nende genereeritud prootonipotentsiaal aga kulub ATP sünteesiks, mis aitab süsinikühendeid elektronide vastuvõtuks ette valmistada.

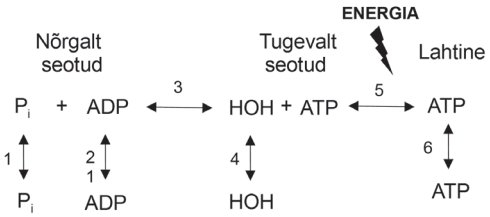
ATP sünteesi mehhanismi otsingutel seati keskmesse „makroergiline“ side, mille kõige algsemat vormi otsiti eeldades, et see kandub üle fosfaatide ahelaks. See oli teatud määral eksitav eeldus, sest 30 kJ mol^{-1} ei ole mingi erakordselt suur keemiline energia. Tähelepanuta jäi energeetilise jõu suund, mis ATPs on vastupidine elektroni ja tuuma vahelisele jõule. Sammuks edasi oli ATP süntaasi funktsiooni sidumine bioloogilise mem-

braaniga eraldatud ruumiosadega. Membraani „energiseerimine" prootonite gradiendi abil tõi mängu prootonid ja nüüd jäi vaid leida, kuidas prootonite voog on seotud ATP sünteesiga. Siin aga tekkisid probleemid, sest membraani energiseeritus – temal võimalik potentsiaalivahe – on liiga väike, et ühe prootoni abil ATP molekul kokku panna. Mitme prootoni energiat kasutavat mehhanismi aga ei õnnestunud kohe välja mõelda.

Lahenduse leidis Briti biokeemik Peter Mitchell (1920–1992, Nobeli auhind 1978), kes seadis tähelepanu keskmesse mitte üksikud molekulid, vaid membraaniga eraldatud ruumiosad. Tema idee kohaselt oli ATP sünteesiks kasutatav mitte mingi üksiku molekuli või energiarikka keemilise sideme, vaid membraaniga ümbritsetud ruumiosa kogu energia. Sellepärast panigi ta oma teooriale nimeks *kemiosmootne teooria*: prootonite kõrgenenud osmootne rõhk membraaniga ümbritsetud ruumis energiseerib ATP sünteesi. Ruumiks, kus rõhk toimib, on kloroplastides tülakoidide sisemus – luumen – ja mitokondrites sisemise membraaniga ümbritsetud maatriksi ala. Nüüd sõltub juba ühe prootoni energiast, mitu neid oleks vaja sellest ruumist välja lasta ühe ATP sünteesiks – mingeid stöhhiomeetriareegleid selleks ei ole.

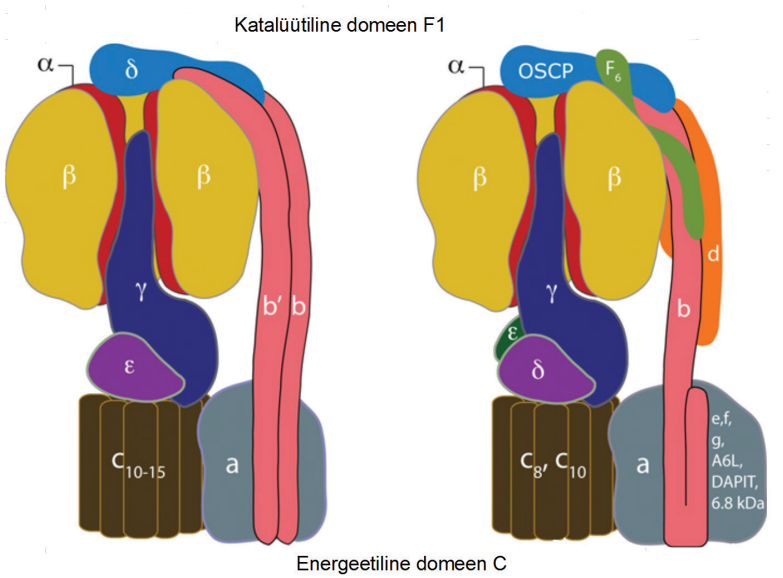
Aga mehhanismini see edusamm siiski veel ei ulatunud. Mitchell jäigi otsima, kuidas läbi voolavad prootonid saavad ADP ja fosfaadi ühendada, sest ensüümi tegelikku ehitust ta ei teadnud. Lahenduseks oli hoopis teisesuunaline mõttemurre – see, et ATP sünteesi energia ei peitu reageerivate molekulide inertsiaalses liikumises, vaid ensüümi valgu konformatsioonis, mille muutumine lausa füüsiliselt võiks reaktsioonitaskus ADP ja P_i omavahel kokku suruda. USA biokeemik Paul Boyer (1918–2018, Nobeli auhind 1997 koos John Walkeriga) pani tähele, et kui ATP sünteesi või, vastupidi, hüdrolüüsi reaktsioonis kasutada ^{18}O märgitud fosfaati, seguneb märge väga kiiresti ümbritseva veega. Ta järeldas, et ensüümil toimuvas reaktsioonis läbitakse etapp, mille jooksul $P_i + ADP \rightleftarrows ATP$ on pöörduvas tasakaalus: sellel ajal toimub süntees/hüdrolüüs palju kordi, tasakaalustudes välise veega. Kõige huvitavam oli, et seesama toimus ka juhul, kui membraan ei olnud energiseeritud ja stabiilne ATP süntees üldse puudus. Mingi väike kogus ensüümiga seotud ATP-d tekkis ikkagi, kuigi see ei vabanenud keskkonda.

Paul Boyer formuleeris oma muutuva seosega reaktsioonimehhanismi kolmeastmelisena (joonis 5. 42): 1) *avatud* reaktsioonitasku vabaneb äsja sünteesitud ATPst ja laseb uue substraadi ADP + P_i sellele ligi; 2) ADP + P_i *seonduvad nõrgalt*, minnes tasakaalu nii ümbritseva veega kui ka omavahel ATP seisundiga; 3) *tugeva seose* aste – reaktsiooni tasakaal ensüümil nihkub täielikult ATP suunas, aga viimane jääb tugevasti reaktsioonitaskusse kinni nendesamade jõudude mõjul, mis tasakaalu ATP suunas nihutasid; 4) $\rightarrow$ 1) välise energia abil muudetakse reaktsioonitasku konformatsiooni nii, et siduvad jõud eemalduvad produktist, ATP lahkub ja asendub jällegi substraatidega ADP + P_i.



Joonis 5.42. Veevahetus ATP sünteesil. ADP ja Pi seonduvad reaktsioonitaskuga tasakaaluliselt (1 ja 2). Ensüümi reaktsioonitaskus valitsev keskkond võimaldab ATP tasakaalulist tekkimist (3), kusjuures kondensatsioonil eralduv vesi on tasakaalus välise veega (4). Reaktsiooni arenedes nihkub tasakaal ATP suunas, mis aga on tugevasti ensüümivalguga seotud. Produkti vabastamiseks tuleb rakendada välist energiat, et kõrvaldada ATP-d siduvad jõud (6).

Mehhanismi omapära on selles, et ADP + P_i „kokkusurumine" toimub tänu valkkeskkonna konformatsiooni seisundile. Detailid pole siiski selged, Boyer märgib vaid, et ATP sünteesi protsessile aitavad kaasa tugevasti siduvad elektrijõud (nt positiivsed laengud), mis tasakaalustavad P_i elektronpilvede omavahelist tõukumist, ning veel ADP ja P_i omavaheline otstarbekas suunamine ning hüdrolüüsivee täielik kõrvaldamine. ATP vabastamiseks on vaja need jõud kõrvaldada, et mõjuma jääksid vaid fosfaatrühmade elektronkatete tõukejõud. Selleks kulubki prootongradiendi energia ATP sünteesil.

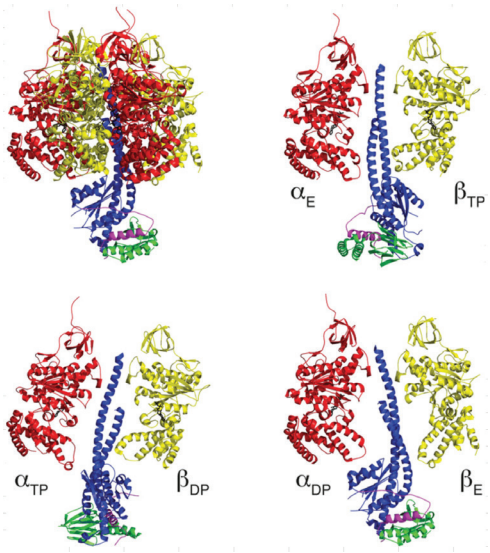


Joonis 5.43. ATP süntaasi alaüksuste üldine organisatsioon: bakteriaalne ja kloroplasti oma vasakul, mitokondriaalne paremal. ATP süntees toimub kataüütilises domeenis F_1, mille α- ja β-alaüksuste vahelisel pinnal on kolm reaktsioonitaskut 120° sammuga. F_1 domeeni südamikus asetseb γ-alaühik, mis seob F_1 domeeni katalüütilised α-alaüksused membraanis asetseva energeetilise C-domeeni *c*-alaüksuste ringiga, mehaaniliselt vahendades energia ülekannet. C_0-domeen koosneb ringikujuliselt asetsevatest *c*-alaüksustest (pruunid). C_0-ring pöörleb, olles tõugatud teda läbivate prootonite poolt, mis laaduvad *c*-alaüksustele membraani luumeni poolelt ja lahkuvad nendelt strooma poolele paigal püsiva *a*-alaüksuse kaudu (detailsemalt vaata alajaotuses 9.12).

Niisugust ensüümivalgu konformatsiooni muutusel põhinevat reaktsioonimehhanismi ei olnud lootustki mõista ilma valgu struktuuri teadmata. Oli vaja lausa oma silmaga näha, kuidas ATP süntaas on tegelikult ehitatud. Seda nägi Briti biokeemik Sir John E. Walker (sündinud 1941, Nobeli auhind 1997 koos Paul D. Boyeriga). ATP süntaasi alaüksuste üldine organisatsioon – bakteriaalne ja kloroplasti oma vasakul, mitokondriaalne keerukam struktuur paremal – on joonisel 5.43. ATP süntees toimub apelsinisarnase segmentaalse ehitusega, 3α + 3β alaüksusest koosnevas kataüütilises domeenis F_1, millest üks (punane) α-alaüksus on eemaldatud, näitamaks apelsini südamikus asuvat γ-alaüksust. ATP sünteesi reaktsioonitaskud asuvad β-alaüksustes, α-alaüksuseid nende vahel kindlustavad kolme reaktsioonitasku asetsemise ringjoonel 120° sammuga. γ-alaüksus on otseses mehaanilises kontaktis β-alaüksustega ühelt poolt ja membraani sees asetseva *c*-alaüksuste C_0-ringiga teiselt poolt, vahendades mehaanilist energiat.

Kui F_1 domeen asetseb membraani pinna kohal, siis C_0-domeen otse membraani sees. C_0-domeen ongi ATP süntaasi mootor, sünteesi toetav energiaallikas. Ta koosneb ringikujuliselt paiknevatest *c*-alaüksustest (pruunid), mille arv on 8–15 olenevalt eluvormist, kust ensüüm pärineb. C_0-ring pöörleb, tõugatuna prootonite poolt, mida ta läbi kannab suunaga membraani F_1-st eemal asetsevalt poolelt F_1-ga samale poolele. Prootonid laaduvad C_0-ringile – üks igale *c*-alaühikule – *a*-alaüksuse kaudu, mis on jäigalt seotud F_1 domeeniga *b*-alaühikute abil. F_1 ja C_0-ringi vaheline seos võib koosneda paljudest alaüksustest ja selle peenstruktuuri ei ole siiani õnnestunud täielikult selgitada. Näiteks olgu toodud detailsemalt uuritud mitokondriaalse ATP süntaasi alaüksuste struktuur joonisel paremal. Tähtis on aga see, et kõigil juhtudel sisaldab *a*-alaüksus kahte kanalit, millest ühe kaudu prootonid liiguvad joonisel allpool olevalt membraani poolelt *c*-ringi alaüksusele, teise kaudu aga lahkuvad *c*-ringi naaberalaüksuselt membraani ülemisele poolele.

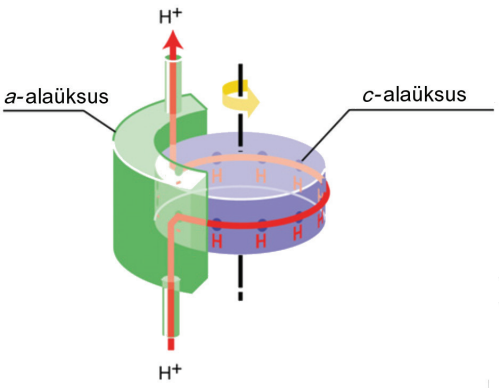
ATP süntaas on väikseim elektrimootor, milles biomembraani elektriväljas liikuvate laengute – antud juhul prootonite – mehaaniline energia muundatakse molekulisiseseks elektrivälja energiaks, mis tõukab fosfaatioone nende kolmikreas. γ-valk on tugevasti kinnitatud C_0 domeeni *c*-üksuste ringi külge, nii et kui viimane pöörleb, paneb see pöörlema ka γ-valgu, mille ülemine osa paikneb juba F_1 domeeni südamikus. γ-valgu pöörlemine on praeguseks hästi tõestatud. Molekulaarbioloogia meetoditega on sünteesitud eraldiseisev F_1 domeen koos γ-valguga, kuid ilma C_0-ringita. Niisuguse mudeliga ei saa küll ATP-d sünteesida, kuid hüdrolüüsi suunas töötab see suurepäraselt, pannes γ-valgu pöörlema ATP hüdrolüüsi energiaga. Kavalad molekulaarbioloogid ühendasid γ-valgu otsa külge mitmesuguseid optiliselt aktiivseid molekule, mille pöörlemist sai nähtavaks teha. Kõige efektsem neist oli lihase aktiinifilamendi jupikene, mille



Joonis 5.44. ATP süntaasi üldstruktuur (ülal vasakul) ja β-alaüksuse kolm konformatsiooniseisundit (alaindeksites): E on avatud seisund, olles vabastanud äsjasünteesitud ATP; DP on nõrgalt siduv seisund, olles äsja sidunud värsked substraadid; TP on tugevalt siduv seisund, milles reaktsiooni tasakaal on ATP suunas; siit järgmine on jällegi avatud seisund. E-seisundi tekitamine nõuab palju energiat, mis tugevasti takistab γ-valgu pöörlemist igas β-alaüksuses järjestikku 120° tagant.

pöörlemist oli lausa mikroskoobis näha. Pöörlemise arvestuslik kiirus (ATP sünteesi kaudu) on 100–150 pööret sekundis, filament pöörles veetakistuse tõttu küll palju aeglasemalt. Sellega loetakse tõestatuks, et mehaaniline energia realiseerub γ-valgu ringliikumise kujul, mis mõjutab β-alaüksuste konformatsiooni, viies neid järjestikku läbi kolme seisundi: *avatud, nõrgalt siduv, tugevasti siduv.* Molekulaarstruktuuris tekib selgesti nähtav tühimik *avatud* seisundi kohal (joonis 5.44).

Ka see, kuidas membraaniga risti mõjuv elektrijõud saab põhjustada C_0 ringi kindlasuunalist pöörlemist, ei ole kergesti arusaadav – selleks oleks ju vaja membraaniga paralleelselt mõjuvat jõudu (joonis 5.45). Lõigus 5.6.3 kirjeldame mõõtmisi, mille kohaselt tülakoidi membraani poolte vahel ringlevate prootonite hulk on sedavõrd suur, et need peaksid membraani pinnal moodustama kanalid, milles prootonid asetsevad lausa külg külje kõrval nagu pärlid kees. Kui niisugune kanal toimib Cyt b_6f ja ATP süntaasi vahel, siis kannab see prootonirõhu üle nii nagu see toimuks prootonite voolates läbi toru. Niipea kui Q-tsükkel lisab sellesse kanalisse ühe prootoni juurde, peab kanali teisest otsast üks prooton lahkuma. Nüüd tarvitseb vaid kujutleda, et ATP süntaasi c-alaüksuste ring moodustab selle kanali lõpuosa. Sel juhul ei oleks selle asendil tähtsust, vaid prootonid voolaksid tõesti just nagu toru mööda. Niisuguse mudeli eelis on see, et ATP sünteesi toetab nii suur prootonirõhk kui seda tekitab elektronide voolamine läbi Q-tsükli. Lõigus 9.12 tutvume mudeliga, mille koha-



Joonis 5.45. Ringliigutava jõu tekkimine *a-* ja *c*-alaüksuse vahel. Prootonid liiguvad kanalis nagu pärlid kees, kandes rõhku edasi naabrilt naabrile.

selt *a*-alaüksuse arginiin ja *c*-alaüksuse asparagiinhape vahetavad omavahelisi sidemeid, samal ajal c-ringi edasi keerates. Selles mehhanismis on c-ringi pöörav jõud määratud kovalentse sideme tugevusega, kuid ei ole kuidagi seotud elektronide energia langemisega Q-tsüklit läbides. Nii et *ringliikumine tekib C-domeeni prootonikanalis üksiku prootoni soojusliikumise rõhu tulemusena oma naabrile.*

Keerukam on ära seletada, miks rootor pöörleb kindlas suunas. Võimalik, et siin mängib rolli *a*-alaüksuse molekulaarne peenstruktuur. Prootonite läbikandel tekib rõhu jõud siis, kui happeline rühm, mis püüab prootonist vabaneda, tõmbab enda poole aluselist rühma, mis hea meelega seob prootoni. Kui laadivas terminalis juhtuvad need kaks rühma täpselt vastastikku, kandub prooton üle pöörlemist indutseerimata. Aga kui mahalaadiv terminal paikneb samal ajal nii, et ülekandvad rühmad ei ole üldse lähestikku, siis ringist prootonit ei lahku ja tegelikult ei olegi uuel prootonil võimalik peale istuda. Prootonite ringliiklus võib tekkida siis, kui laadimise ja mahalaadimise terminalid mõlemad paiknevad faasinihkes: nii selleks, et peale saada, kui ka selleks, et maha saada, tuleb ringi veidi edasi tõmmata. See tähendab, et laadimise akt avab *c*-ringi pöörates oma kanali, kuid sulgeb mahalaadimiskanali, ja mahalaadimise akt avab oma kanali, kuid sulgeb laadimise kanali (vaata lõik 9.12).

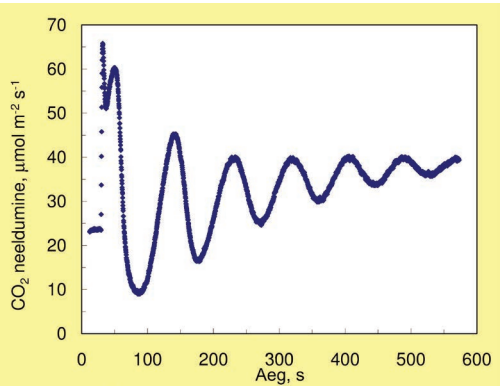
Prootonite kulu ATP süntaasi C domeeni ühe täisringi kohta peaks loogiliselt võttes olema võrdne *c*-ringi alaühikute arvuga. Kuna ühe ringi kohta sünteesitakse 3 ATP, siis on see suuremal osal loomadest 8 / 3 = 2,67, taimedel 14 / 3 = 4,67, bakteritel 3,7 kuni 4,3. ATP süntaas saab töötada ökonoomsemalt (väiksema prootonikuluga) loomades, kus mitokondri membraani energia (potentsiaalide vahe) on konstantselt kõrge ja ka P_i kontsentratsioon on kõrge. Taimedel on valguse muutliku tugevuse tõttu tülakoidi membraani energia muutlik, eriti tähtis aga on P_i kõikuv kontsentratsioon, mis võib mõnikord langeda väga madalale (peatükk 6). Suurem prootonite kulu võimaldab kõrgemat ATP/ADP suhet hoida ka prootoni väiksema energia ja madala P_i olukorras. See on omaette huvitav, et *c*-alaüksuste arv ringis ei pruugi olla 3 kordarv. Seega ei ole γ-alaüksuse täpne asend *b*-alaüksuse suhtes väga tähtis, vaid mõningane lõtk on kompenseeritav elektrijõudude ja γ-valgu elastsuse kaudu.

5.6.2. Elektroni-prootoni-ATP suhe fotosünteesis

Kui hingamises määrab ATP sünteesi energeetiline efektiivsus organismi üldise konkurentsivõime evolutsioonis, siis fotosünteesis on sellelsamal parameetril väga otsene tähtsus: sünteesitud ATP hulk veest eraldatud nelja elektroni kohta (O_2 eraldumine) peab vastama vajadusele need neli elektroni üle kanda CO_2 ja NO_3^- taandamiseks fotosünteesi „pimereaktsioonides". Kui ATP-d sünteesitakse nõutust vähem, siis elektronid hakkavad kogunema, blokeerides ülekandeahela – kasvõi kuni fotosünteesi täieliku lakkamiseni. Kui ATP-d on nõutust rohkem,

hakkavad elektronidega koos transporditud prootonid kogunema, blokeerides elektroni-prootoni läbiliikumise Q-tsükli ülekandeahelas. Kiirel fotosünteesil läbib ülekandeahelat umbes 100 elektroni sekundis iga fotosüsteemi või tsütokroom b_6f kompleksi kohta. Kui ATP suhteline puudujääk oleks isegi ainult 0,1%, siis blokeeruks elektronitransport, langedes eksponentsiaalselt ajateguriga 10 s. See, mis toimub taimelehes tegelikult, on näidatud joonisel 5.46.

Selles katses anti päevalille lehele palju valgust, nii et energiapuudus fotosünteesi kiirust ei piiranud. Alguses stabiliseeriti fotosüntees õhu CO_2 kontsentratsioonil, mis fotosünteesi kiirust piiras, siis aga tõsteti CO_2 kontsentratsiooni järsult niipalju, et fotosünteesi hakkas piirama mingi sisemine reaktsioon. Fotosünteesi kiirus kasvas alguses kiiresti, kuid vajus siis tagasi, isegi allapoole esialgset taset õhus. Umbes minuti pärast kasvas fotosüntees uuesti ja jäi võnkuma, vaibudes lõpuks tasemel, mis oli kõrgem esialgsest, kuid madalam vahepealsest tipptasemest. Sarnased võnkumised ergutusid uuesti, kui leht oli juba stabiliseerunud kõrgel CO_2 kontsentratsioonil, kuid nüüd muudeti hapniku kontsentratsiooni.



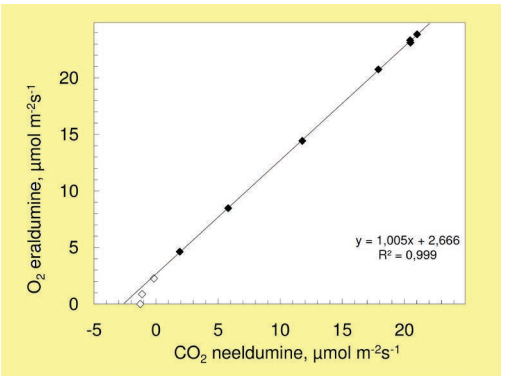
Joonis 5.46. Fotosünteesi võnkumised seoses ATP/NADPH stöhhiomeetria reguleerimisega. Päevalille lehe fotosüntees stabiliseeriti CO_2 kontsentratsiooni juures 350 ppm tugeval valgusel. Ajahetkel t = 30 s tõsteti CO_2 konsentratsioon 2000 ppm juurde, mis fotosünteesi kiirust enam ei piiranud. Fotosünteesi kiirus kasvas alguses, kuid vajus siis tagasi, isegi allapoole esialgset taset õhus. Umbes minuti pärast kasvas fotosüntees uuesti ja stabiliseerus võnkudes.

Fotosünteesi kiirust määravate protsesside otsimisel juhtisidki niisugused katsed tähelepanu valgusreaktsioonidele, milles toimub elektronide ja prootonite paardunud transport, mille lõppeesmärk on paralleelne ATP ja NADPH süntees kindlas stöhhiomeetrilises suhtes. Selles katses oli tegemist olukorraga, kus fotosünteesi kiiruse määras just ATP sünteesi kiirus. Katse näitas fotosünteesis stöhhiomeetriliselt vajaliku suhte 3ATP/2NADPH hälbimist ja tema hilinevat regulatsiooni võnkumiste käigus – ühte fotosünteesi tähtsat protsessi, mille mehhanism on siiani lahendamata. Võnkumiste aeglus võrreldes elektronide liikumise kiirusega aga näitab, et ATP/NADPH suhe hälbib mitte rohkem kui 0,1% ja seegi kõrvalekalle allub pidevale regulatsioonile.

Tuletame meelde, et iga elektroni lahkumisel vett lagundavast kompleksist jääb PSII doonorpoolele luumenisse maha üks prooton. Kaks elektroni taandavad aktseptorpoolel ühe plastokinooni PQH_2, mis seob endaga kaks prootonit stroomast. See PQH_2 oksüdeerub tsüto-

kroomi b_6f p-taskus (luumeni lähedal), kandes elektronid plastotsüaniinile PC ja jättes prootonid luumenisse. Iga elektron Q-tsükleerub kaks korda, olles plastotsüaniinile jõudnult kandnud 2 prootonit luumenisse. Fotosüsteemis I viiakse elektronid lõpuks stroomapoolele ferredoksiinile, aga neist igaühest jääb luumenisse 3 prootonit. See tulemus saavutatakse nii, et iga elektron lahkub luumeni poolelt kolm korda ilma prootonit kaasamata – kõigepealt läbi PSII, siis Q-tsüklis tsütokroomidevahelisel ülehüppel Cyt $b_h \rightarrow$ Cyt b_l ja kolmas kord kandudes läbi PSI. Tagasi tulevad elektronid aga neutraalse PQH_2 koosseisus koos prootoniga. Nelja elektroni kohta jääb luumenisse seega 12 H^+, millest jätkuks täpselt kolme ATP sünteesiks, kui kulu oleks $12H^+/3ATP$. Mõnda aega usuti, et nii see ongi, sest katsed andsid sellele üsna lähedase tulemuse. Spinati lehtedest eraldatud ATP süntaasi C domeeni vaatlused aatomjõumikroskoobiga näitasid aga *c*-alaühikute arvuks ringil 14, seega peaks kulu olema 4,67 H^+/ATP, ehk iga 4 elektroni kohta peaks veel 0,67 elektroni lisaks prootoneid kandma – ilma et ise taandusprotsessis ATP-d tarbiks.

See viimane märge annabki võtme, kuidas ATP puudujääki kompenseerida: lihtsaim viis oleks suunata osa elektrone taandama midagi, mis taandusprotsessis ATP kaasamist ei vaja või vajab seda vähem kui C taandamine. Lämmastikühendite taandamise ja aminohapete sünteesi algusetappidel näiteks on elektronide kulu suurem kui ATP kulu, seega lämmastiku taandamine oleks ideaalne viis fotosünteesis ülearusteks jäävate elektronide ärakasutamiseks. Katsed aga näitasid, et täiskasvanud tubaka lehes ainult väga madalatel valguse intensiivsustel kasvab O_2 eraldumine kiiremini kui CO_2 neeldumine, tõendades osa elektronide kasutamist lämmastiku taandamiseks. Normaalsetel ja kõrgetel valgustel kasvavad mõlemad gaasivahetuse komponendid võrdse kiirusega (joonis 5.47). See näitab, et lämmastiku taandamine võtab oma osa elektronidest juba madalatel valgustel, konkureerides tugevamini kui süsiniku taandamise protsessid. Valguse kasvades lämmas-



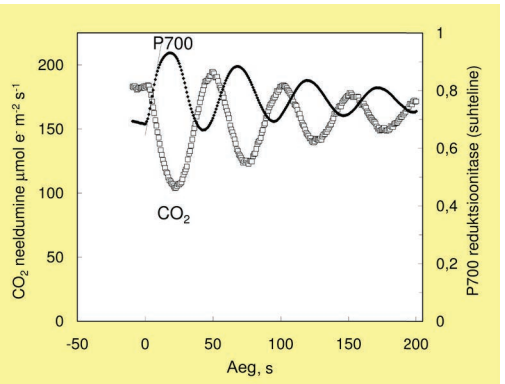
Joonis 5.47. Hapniku eraldumise ja süsihappegaasi neeldumise kasvamine tubaka täiskasvanud lehes valguse intensiivsust suurendades. Madalal valguse intensiivsusel O_2 eraldub kiirusega 2 µmol m^{-2} s^{-1}, kuigi CO_2 bilanss on nullis: see näitab, et fotosünteesi elektronidel on veel lisavõimalus aktseptorit leida – näiteks taandades lämmastikku. Kõrgetel valguse intensiivsustel, kui elektronide voog on kiire, on O_2 ja CO_2 vood täpselt võrdsed ja vastupidised.

tiku taandamise kiirus küllastub mingil suhteliselt madalal maksimumväärtusel ja edasi enam ei suurene, kuigi fotosünteesi kiirus kasvab jõudsasti. See tähendab, et lämmastiku taandamine ei osale ATP/NADPH suhte reguleerimises, sest viimane oleks eriti vajalik just suurtel fotosünteesi kiirustel.

Küll aga on olemas teine elektronide aktseptor, mis võiks täita sedasama rolli – see on molekulaarne hapnik. Küllalt kõrge negatiivse reduktsioonipotentsiaaliga elektron – ja just niisugused on olemas PSI aktseptorpoolel – võib otse redutseerida molekulaarset hapnikku, tekitades superoksiidiooni: $O_2 + Fd^- \rightarrow O_2^- + Fd$. Kaks superoksiidiooni disproportsioneeruvad vastava ensüümi abil, andes tulemuseks vesinikülihapendi (peroksiidi) ja hapniku: $O_2^- + O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$. Askorbaat aitab peroksiidi taandada veeks: H_2O_2 + 2 askorbaati $\rightarrow 2H_2O$ + 2 monodehüdroaskorbaati.

Viimane taandatakse hiljem tagasi askorbaadiks, kasutades elektrone, mis pärinevad vee lagundamisest fotosüsteemis PSII. Kokkuvõttes redutseeritakse PSI aktseptorpoolel üks O_2 molekul 2 H_2O molekuliks nelja elektroni abil, mis saadi 2 H_2O lagundamisel PSII-s. Neli elektroni ringlevad ilma kaasneva O_2 ja CO_2 gaasivahetuseta. Seda tüüpi elektrontranspordil „alternatiivsele aktseptorile" – nagu seda on O_2 – on oma roll ATP/NADPH suhte stabiliseerimisel. Joonisel 5.48 esitatud katses kartuli lehega vähendati hapniku kontsentratsiooni 21% → 2% ajahetkel 0. Fotosünteesi elektronitransport vähenes 180-lt 100-le µmol m^{-2} s^{-1}, kuid hakkas siis võnkudes uuesti taastuma. Ilmselt on alternatiivne elektronivoog O_2-le olemas, kuid see ei pruugi alluda regulatsioonile vastavuses ATP vajadusega. Kui katses O_2 võime elektrone vastu võtta vähenes tänu kontsentratsiooni langusele, siis reguleeriti hoopis mingi teise protsessi kiirust, mis suutis asendada madalal O_2 kontsentratsioonil puudu jääva ATP.

Peamiseks ATP/NADPH suhet korrigeerivaks protsessiks peetakse tsüklilist ehk ringlevat elektronitransporti (joonis 5.16): elektronid, mille edasiseks kasutamiseks puudub vastav ATP, suunatakse transpordiahelasse tagasi, et need kordaksid neile ettenähtud prootoni



Joonis 5.48. ATP/NADPH suhte regulatsioon hapniku kontsentratsiooni muutudes. Ajahetkel 0 vähendati kartuli lehte ümbritsevas gaasis O_2 kontsentratsiooni 21%-lt 2%-le, jättes CO_2 konstantseks. Fotosünteesi kiirus langes kohe, aga stabiliseerus võnkudes, nagu joonisel 5.46 juhtus pärast CO_2 kontsentratsiooni tõstmist. Optilised mõõtmised näitasid, et koos fotosünteesi kiiruse vähenemisega tõusis elektronitranspordiahela reduktsioonitase (näha on PSI doonorpigmendi P700 reduktsioonitaseme muutused), andes tunnistust ATP puudujäägist.

koos-transporti. Selleks sobiv koht oleks näiteks kasutada kas Fd-le või NADPH-le jõudnud elektrone uuesti plastokinooni PQ taandamiseks konkurentselt fotosüsteemiga II. Kuigi loogiliselt elementaarne, ei ole seda keemiliselt siiki lihtne korda saata. Kõigepealt, kui elektronide edasipääs on ATP puuduse tõttu takistatud, siis on ka PQH_2 kõrgelt redutseeritud ja leida oksüdeeritud PQ tsüklilise elektrontrtanspordi vastuvõtjaks ei ole kerge. Teiseks, PQ taandamine toimub korraga kahe elektroniga, milleks oleks vaja erilist ensüümi.

Tegelikult on niisugune ensüüm – NADH dehüdrogenaas, NDH – olemas ja keskses kasutuses hingamisprotsessis, kus kaks elektroni kantakse just nimelt NADH-lt ubikinoonile, taandades selle UQH_2 tasemele. NDH on membraanseotud ensüüm, mis koos kahe elektroni ülekandega viib ka neli prootonit läbi membraani – võimalikku mehhanismi kirjeldame alajaotuses 9.4. Selle ensüümi analoog – NADPH-dehüdrogenaas – on leitud kloroplastis, kus see oksüdeerib NADPH ja redutseerib plastokinooni. Selle ensüümi põhjal tsüklilist elektrontransporti siiski ei seletata, sest tema aktiivsus on detekteeritud väga madalana, vaid protsendi osana fotosünteetilisest elektrontranspordist. Kui aga tuletada meelde, et just niisugune aktiivsus oleks sobiv ATP/NADPH suhte väikeste kõrvalekallete kompenseerimiseks, siis oleks selleks just eriti sobiv ensüüm, mis ise transpordib prootoneid koos elektronidega. Järelikult võiks kloroplasti NADPH dehüdrogenaasile selle rolli usaldada küll. Tema aktiivsusest aga jääks kindlasti väheks, kui kompenseerida tuleb rohkem kui 16%-list puudujääki – see peaks olema vajalik, kui 3 ATP sünteesiks kulub 14 prootonit. Sellepärast on suurema tähelepanu all olnud teine tsüklilise elektronitranspordi rada, mis võimaldab elektronil liikuda PSI aktseptorpoolelt tsütokroomi b_6f stroomapoolsesse c_n heemi, kus see paaris Cyt $b_l \rightarrow$ Cyt b_h kaudu saabuva elektroniga taandab plastokinooni stroomapoolses n-taskus.

Nagu nägime, töötab Q-tsükkel stabiilselt nii, et iga PQH_2 oksüdeerimise järel jääb c_n tsütokroom redutseerituks – üks elektron deponeerub n-poolel. Teine võimalus oleks, et c_n on alguses oksüdeeritud, aga primaarse kinooni oksüdeerimisel luumenipoolel liikuv esimene elektron viiakse kiiresti läbi ahela cyt $f \rightarrow$ PC $\rightarrow$ PSI tsütokroomile c_n, kus see kohtab stroomapoolele minevat elektroni Cyt $b_l \rightarrow$ Cyt b_h ahelas ja koos nad taandavad sekundaarse kinooni. See skeem töötab stabiilselt, kui iga kinooli oksüdeerumisel on elektroni tsükliline liikumine kohustuslik, muidu ei leia Cyt $b_l \rightarrow$ Cyt b_h elektron endale paarilist. Kui paariline siiski tulemata jääb, siis peaks *p*-poolele jõudnud elektron ise deponeeruma c_n tsütokroomil, oodates paarilist järmise PQH_2 oksüdatsioonist.

Tsüklilise elektronitranspordi tegelik osakaal ATP/NADPH suhte korrigeerimisel on siiski vaieldav. Fotosünteesi regulatoorsete võnkumiste minutipikkune periood näitab, et vajalik parand on väiksem kui protsendi osa elektroni-

transpordist. Kui prootonite kulu oleks $14H^+/3ATP$ kohta, siis see tähendaks mingi pidevalt ja täpselt töötava korrektori olemasolu, mis ise vajaks vaid veidi parandamist. Mingisugust stöhhiomeetrilist tingimust, mis määraks tsüklilise elektronitranspordi põhisuhteks 16% kogu elektronitranspordist, ei ole teada. Võimalik ehk oleks siiski ka see, et prootonite kulu on $12H^+/3ATP$ vaatamata aatomjõumikroskoobi piltidele, mis näitavad 14 alaüksuse olemasolu C_0 ringil. See oleks üks näide struktuursete ja kineetiliste mõõtmiste vastuoludest, milles absoluutset tõde ei pea olema kummalgi poolel, aga mõlemat rahuldavat selgitust veel siiski ei ole. NADPH oksüdaasiga aga kohtume uuesti C_4 fotosünteesi peatükis, kus pakume sellele ensüümile peaosa.

5.6.3. Prootonite fond ja elektronitranspordi „fotosünteetiline kontroll"

Eelmises lõigus vaatlesime olukorda, kus elektronid kogunesid, sest nende edasiseks metabolismiks puudus vajalik ATP. ATP puudujäägi põhjuseks oli see, et koos elektronidega transporditi vähem prootoneid kui vajaliku ATP sünteesiks kulus. Kogunevad elektronid aktiveerisid tsükli, mis transportis prootoneid lisaks, kuni elektronid jällegi liikuma pääsesid. Katsed fotosünteesi võnkumistega tehti olukorras, kus mingeid teisi põhjuseid elektronide kogunemiseks peale ATP puudujäägi ei olnud – nii valguse energiat kui ka elektronide aktseptorit süsihappegaasi oli küllaldaselt. Tavaliselt toimub fotosüntees aga tingimustes, kus elektronide aktseptori kättesaadavus võib olla piiratud – näiteks on õhulõhed suletud veepuuduse tõttu, mis piirab CO_2 difusiooni välisõhust lehe mesofülli rakkudesse. Ka nüüd kogunevad elektronid, kuigi põhjuseks ei ole ATP või prootonite puudus. Ka see olukord aktiveerib ikkagi tsüklilise elektronitranspordi, mis pumpab prootoneid aina juurde. Niimoodi tekkiv prootonite ülehulk tülakoidi luumenis on omakorda signaaliks, mis näitab, et elektrone liigutavat valgusenergiat on liialt rohkem kui elektrone on võimalik ära paigutada. Valgusti tuleks välja lülitada või vähemalt varjutada, aga Päikesega seda kahjuks teha ei saa. Footonid saabuvad, ergastavad klorofülli, elektronid kanduvad molekulilt molekulile ja kogunevad seal, kust edasi enam ei saa – või siis pressivad end lubamatutesse kohtadesse, lausa lõhkudes fotosünteesiaparaati ennast. See olukord on tuntud päikesepõletusena, mis on eriti terav kevadeti külma ilma ja särava päikesega või siis kuumal põuasel suvel.

Ellujäämiseks on taimed paratamatult pidanud leiutama „lüliti" valgustugevuse reguleerimiseks – kui mitte just otse Päikese ette seatuna, siis vähemalt paigutatuna valgust püüdvatesse pigmentidesse, kustutades seal ergastuse enne, kui see elektroni edasi tõugata jõuab. Seda laadi „mittefotokeemiline" kustutamine on tähtis regulatsiooniprotsess, mida esile kutsuvaks signaaliks ongi prootonite kogunemine, mis kõik ATP sünteesiks ei kulu, sest stressitingimustes siseneb CO_2 taimelehte aeglaselt läbi poolsuletud õhulõhede, mistõttu elektronide aktseptor on

defitsiitne. Mittefotokeemilisest kustutamisest räägime edaspidi veel, siin aga vaatame, kui palju prootoneid võib üldse koguneda sellesse imeväikesesse luumenisse, mis asub tülakoidi sees.

Prootonite hulga määramine tähendab sisuliselt pH mõõtmist kloroplastis – täpsemalt veel eraldi stroomas ja tülakoidide luumenis. Fotosünteesivas lehes saab seda teha kaudselt, kasutades reaktsiooni

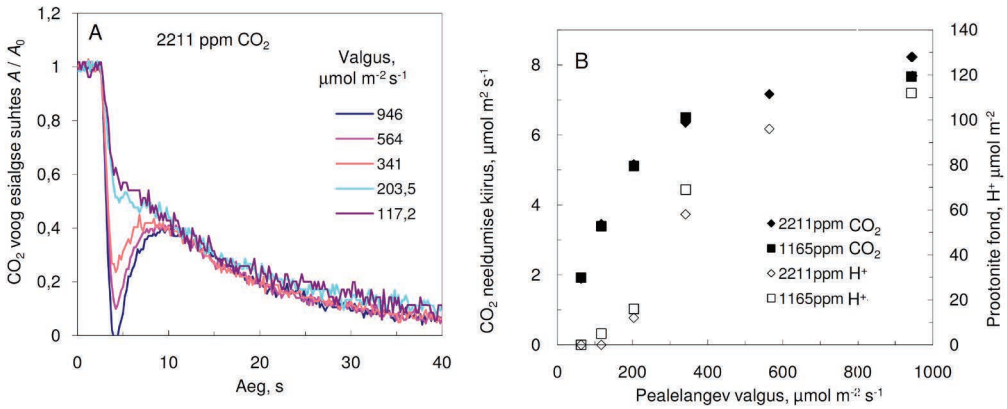
$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \quad (5.5)$$

tasakaalu sõltuvust prootonite kontsentratsioonist. See reaktsioon toimub süsihappegaasiga selle lahustumisel vees – nii nagu see toimub taimelehes. Süsihappegaas kõigepealt lahustub vees gaasina, nagu ta on. Lahustuvuse Henry konstant (molaarsete kontsentratsioonide suhe vedelikus ja gaasis) on CO_2 jaoks 1, kui temperatuur on 16 °C, ja väheneb temperatuuri tõustes, näiteks 25 °C juures on see 0,83 (joonis 6.7). Gaasi lahustumine tähendab lihtsalt tema molekulide paigutumist vee molekulide vahele, mida soodustab van der Waalsi tõmbejõud, takistab aga lisaruumi vajadus. Lahustunud CO_2 aga reageerib veega, kuigi mitte väga kiiresti, vaid umbes minuti jooksul. Tulemusena tekib süsihape H_2CO_3, mis kohe dissotsieerub bikarbonaatiooniks HCO_3^-. Aluselises keskkonnas toimub veel teinegi dissotsiatsioon, kuid fotosünteesi tingimustes see arvesse ei tule.

Süsinikhappe esimese dissotsiatsiooni pK = 6,2, see on pH väärtus, mille juures pooled happe molekulid on dissotsieerunud. Reaktsiooni võrrandist on näha, et kui H^+ siduda mingi puhvriga – st kui keskkonna pH viia aluselisemaks – siis võib bikarbonaati koguneda väga palju. Ja vastupidi, kui keskkonda muuta happelisemaks, siis suureneb süsihappe kontsentratsioon, mis omakorda põhjustab lahustunud CO_2 kontsentratsiooni tõusu, mille tulemusena osa CO_2 väljub veekeskkonnast gaasina. CO_2 hüdratatsioonireaktsioon on küll aeglane, aga seda kiirendab väga levinud ensüüm *karboanhüdraas*, mis on olemas ka kloroplastides. Nii et kui meil on taimelehe kohal välisõhus mingi CO_2 kontsentratsioon, siis kloroplastides võib lahustunud CO_2 olla temperatuurist sõltuvalt veidi madalamas kontsentratsioonis kui õhus, kuid samal ajal võib bikarbonaati olla tekkinud CO_2 suhtes 1, 10- või 100-kordses hulgas, sõltuvalt sellest kas pH on 6,2, 7,2 või 8,2. Seda nähtust saab eriti hästi kasutada keskkonna pH muutuste detekteerimiseks taimelehe sees. Hoides lehe kohal mingit konstantset CO_2 kontsentratsiooni – mida kõrgemat, seda suuremad on mõõdetavad CO_2 hulgad – näeme CO_2 lehte sisenemist, kui lehes pH tõuseb, ja CO_2 väljumist, kui pH langeb.

Koos fotosünteesi kiirenemisega koguneb rohkem prootoneid stroomast luumenisse, fotosünteesi lakates aga saabuvad need läbi ATP süntaasi stroomasse tagasi, nii et valgustuse muutudes toimuvad stroomas ja luumenis vastassuunalised pH muutused. Õnneks on strooma ruumala luumenist oma 10 korda suurem ja karboanhüdraas on stroomas, mitte luumenis, nii et tingimuste muutumisel

registreeritavad CO_2 vood lehte sisse ja sellest välja peegeldavad pH muutusi peamiselt stroomas. Seda, kuidas CO_2 väljub taimelehest strooma happelisemaks muutumise tõttu pärast valguse kustumist, näitab joonis 5.49.



Joonis 5.49. Prootonite kontsentratsiooni kasvu mõõtmine CO_2 eraldumise järgi. Tubaka lehe fotosüntees stabiliseeriti ja selle väärtus loeti ühikuks mitmesuguse valguse intensiivsuse (erinevat värvi jooned) ja kõrge CO_2 kontsentratsiooni juures (paneel A). Valgus lülitati välja 3. sekundil, jätkates CO_2 registreerimist pimedas. Järgnev CO_2 neeldumise järsk langus tähendab CO_2 väljapurset, mis on suurem pärast tugevamat valgust. Väljapurske integraalist arvutati tülakoidi luumenist stroomasse saabuvate prootonite hulk, mis suurenes koos kiirema fotosünteesiga tugevama valguse all, ületades väärtuse 100 µmol m^{-2}. Paneelil B mustad punktid näitavad fotosünteesi kiirust (vasakpoolne y-telg) ja seest tühjad punktid prootonite hulka (parempoolne y-telg) kahel CO_2 kontsentratsioonil.

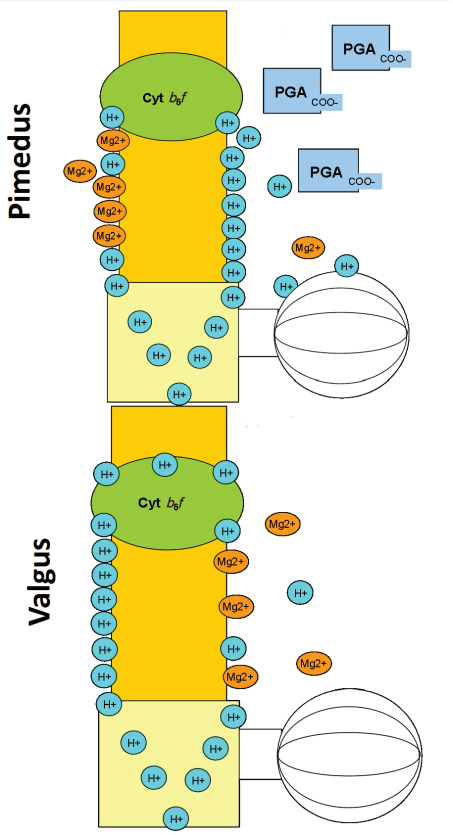
Tubaka lehte hoiti kõrge CO_2 kontsentratsiooni juures ja valgustati mitmesuguse tugevusega. Kui valgus kustutati, jätkusid mõned fotosünteesiga seotud protsessid. Kõigepealt jätkus CO_2 assimilatsioon, millega seoses valguse käes kogunenud ribuloos-1,5-bifosfaat (RuBP) muundus kaheks 3-fosfoglütseerhappeks (PGA). Fosforhappeid on mõlemas ühepalju, aga fosfoglütseerhappes lisandub karboksüülhappe rühm, mis põhjustab strooma hapustumist. PGA-põhjustatud hapustumine kestis nii kaua, kui kestis valgusejärgne CO_2 assimilatsioon, st kui kauaks jätkus eelnevalt kogutud RuBP-d. Pimedas jätkus ka luumenisse kogunenud prootonite väljavool stroomasse ATP süntaasi kaudu, põhjustades strooma hapustumist, mis oli eriti tugev kõrgetel valguse intensiivsustel. Prootonite fond sai otsa enne, kui lõppes CO_2 assimilatsioon, mida näitab CO_2 väljumise kiire komponendi kustumine umbes 5 s jooksul.

Joonisel 5.49B on näidatud fotosünteesi kiiruse sõltuvus valguse tugevusest ja välja arvutatud summaarne prootonite

hulk, mis väljus luumenist stroomasse pärast valguse kustumist. Valgustugevustel alla 200 µmol footoneid m^{-2} s^{-1} ulatub fotosüsntees juba üle poole maksimumväärtusest, kuid luumenisse prootoneid eriti palju ei kogunenud. See tähendab, et iga prooton, mis luumenisse transporditi, kasutati peaaegu otsekohe ATP sünteesiks. Prootoneid tõukavaks jõuks ei olnud mitte nende kontsentratsiooni kasvust tingitud rõhk, vaid elektrivälja tugevus membraanil, mis tekkis koos iga prootoni läbikandega. Kõrgetel valguse intensiivsustel hakkas prootonite fond kogunema, jõudes väärtuseni 120 µmol m^{-2}. See on üllatavalt suur prootonite hulk, arvestades, et ATP süntaasi võis selles tubaka lehes olla umbes 1 µmol m^{-2}.

Võttes strooma ruumalaks 40 µl (mg Chl)$^{-1}$, on taimelehes strooma koguruumala 0,013 l m^{-2} ja luumenit on umbes 0,0016 l m^{-2}. Kui kõik 100 µmol H^+ m^{-2} oleks luumeni vees, peaks seal prootonite kontsentratsioon olema 0,062 M ehk pH kusagil 1 ja 2 vahel. Kuna mõõdetud pH väärtused ei lange alla 6, tuleb välja, et luumeni vees oli vaid 1/62 000 kõigist prootonitest. Prootonite põhihulk pidi olema seotud membraani fosfolipiidide ja valkude pinnal asuvate laetud rühmadega vahekorras umbes 120 H^+ ATP süntaasi kohta. Niimoodi pinda katvad prootonid võivad moodustada juhtivuskanaleid, mis algavad lausa prootonipumba (Q-tsükkel Cyt b_6f-s) lähedusest ja viivad ATP süntaasini välja, kusjuures rõhk niisuguses lineaarses – pärlikeele sarnases – ahelas ei kujune nagu gaasis, vaid pigem nagu vedelikus: iga juurde tulnud prooton surub teise prootoni välja ahela teisest otsast. Siia pilti tuleb lisada veel Mg^{2+} vastuioonid, tasakaalustamaks ülisuure prootonikoguse laengut. Ülal nägime, et juba madalal valguse intensiivsusel on membraani elektriväli piisavalt tugev toetamaks ATP sünteesi, liigutades vaid vähest hulka prootoneid. Prootonite kogunedes peaks väli tugevnema kuni elektrilise läbilöögini. Selle vältimiseks on mängu toodud vastuioonid – peamiselt Mg^{2+} – mis vastavate ioonkanalite kaudu vahetavad oma asukohta vastupidiselt prootonitele. Tugevas valguses, kui prootonid kogunevad luumenisse, on Mg^{2+} stroomas, nõrgas valguses, vastupidi, on prootoneid luumenis vähe, Mg^{2+} aga palju (joonis 5.50).

Pimedas on strooma pH umbes 7,8 hoolimata sellest, et umbes 200 µmol m^{-2} H^+ saabus sinna PGA-lt dissotsieerudes ja 100 µmol m^{-2} pöördusid tagasi luumenist. Enamik neist prootonitest on seotud laetud rühmadega tülakoidi membraani pinnal. Luumenipoolel on prootoneid vähe, kuid membraaniga on seotud Mg^{2+} vastuioonid, asendamaks H^+ laenguid. Kuigi suurem osa prootoneid on stroomapoolel, ei avalda need tugevat survet pööramaks ATP süntaasi hüdrolüüsi suunale. Selle vältimiseks on ATP süntaas pimedas küll inhibeeritud, kuid lisaks peab arvama, et membraani puhverrühmade pK on häälestatud nii, et prootonite termodünaamilise potentsiaali erinevus on väike, kuigi neid on stroomapoolel palju. Tugevas valguses taandatakse PGA karboksüülrühmad vähem happelisteks hüdroksüülrühmadeks ja 100 µmol m^{-2}



Joonis 5.50. Prootonid membraanil. Pimedas on strooma pH umbes 8 vaatamata sellele, et 200 µmol H^+ m^{-2} dissotsieerusid fosfoglütseerhappelt pluss 100 µmol H^+ m^{-2} pöördusid tagasi luumenist. Nii suurt hulka prootoneid on võimeline siduma vaid membraani valkude kõrge pK-ga rühmad. Valguses on PGA karboksüülrühmad taandatud ja 100 µmol H^+ m^{-2} on eksporditud stroomast luumenisse. Luumenis on need prootonid seotud madala pK väärtusega rühmadesse, moodustades peaaegu pideva prootonikihi tihedusega umbes 100 H^+ ATP-aasi kohta. Strooma hästi puhverdatud pH tõuseb selle tulemusena vaid 0,3–0,5 ühikut. Laenguid tasakaalustavad Mg^{2+} vastuioonid.

prootneid eksporditakse luumenisse. Luumenis on jällegi suurem osa prootoneid seotud membraani pinnale, millelt magneesiumioonid just äsja lahkusid. Strooma aga on membraani pinna abil nii tugevasti puhverdatud, et tema pH tõuseb vaid 0,3–0,5 ühikut, vaatamata suure hulga prootonite lahkumisele. Pangem tähele, et selle mudeli kohaselt on tülakoidi membraani energiseerimine seotud mitte niivõrd pH muutusega veefaasis, kuivõrd pK väärtusega tülakoidi pinnal olevates protoneeruvates gruppides, mis on seatud nii, et prootonite termodünaamiline rõhk on väike, kui enamik neist on strooma poolel, kuid see on väga suur, kui enamik neist on luumeni poolel.

5.7. Fotosünteesi regulatsioonist

5.7.1. Fotosünteesi mõõtmine

5.7.1.1. CO_2 ja O_2 gaasivahetus

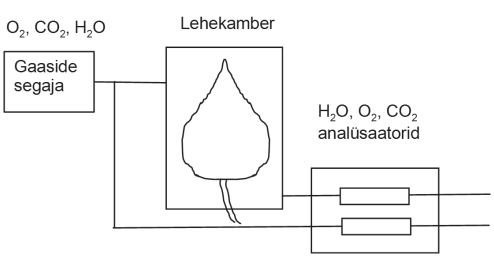
Olles selles peatükis jõudnud fotosünteesi reguleerivate protsessideni, ei pääse me mööda sissejuhatusest fotosünteesi mõõtmise meetoditesse, et paremini mõista, kuidas niisuguste järeldusteni on jõutud. Fotosünteesi saab uurijale nähtavaks teha nende muutuste kaudu, mis taimelehes (või sellest isoleeritud osistes) toimuvad fotosünteesi ajal. Kõigepealt on nendeks protsessideks CO_2 neeldumine ja O_2 eraldumine, üldnimetuse all gaasivahetus. Gaasivahetuse teevad keeruliseks samaaegselt lehte sisenevad ja sealt väljuvad voolud – peamiselt sellepärast, et fotosüntees ja hingamine mõlemad toimuvad, aga kummalgi on omad CO_2 ja O_2 vood. Samaaegselt toimuvate voogude eraldamiseks kasutatakse peamiselt kahte võtet: kas üks voogudest märgistatakse isotoobi abil, mida saab eraldi detekteerida, või siis üks voogudest katkestatakse järsult, kui seda on võimalik teha näiteks tema substraadi kõrvaldamise teel.

Isotoobikatsete näiteks on see, et kui vetikatel lasti fotosünteesida ^{18}O-ga rikastatud vees, siis eralduv O_2 oli samuti rikastatud ^{18}O-ga. Kui aga fotosünteesivat objekti toideti rikastatult $C^{18}O_2$-ga, siis eralduvas O_2-s märget ei olnud. Need katsed näitasid, et fotosünteesis eralduv O_2 pärineb veest, mitte CO_2-st. Radioaktiivse $^{14}CO_2$-ga vetikaid toites õnnestus Melvin Calvini grupil jälgida märgitud ^{14}C liikumist läbi süsiniku taandamise tsükli, mille detaile vaatleme järgmises peatükis. Sellesama meetodiga on uuritud ka fotosünteesi ja hingamise seoseid, vaadates, kui kiiresti ja missuguseid radu mööda jõuab fotosünteesis assimileeritud süsinik hingamises toimivasse Krebsi tsüklisse, kus eradub jällegi CO_2 kujul. Viimasel ajal on märkena populaarsust võitnud mitteradioaktiivne ^{13}C, kuid selle detekteerimine nõuab kallist mass-spektromeetrit ja jääb tundlikkuselt ^{14}C märkele alla.

Isotoope kasutamata on võimalik samaaegselt toimuvaid protsesse eraldada kineetika abil, millest kõige tulemuslikum on ühe protsessi katkestamine substraadi kõrvaldamise teel, eeldades, et teine jääb veel mõneks ajaks muutumatuks. Näiteks võib fotosünteesi katkestada lähteaine CO_2 kõrvaldamisega, mis teeb nähtavaks samaaegselt toimuva CO_2 eraldumise hingamisprotsessist. Selle meetodi juures on ülioluline toimingu kiirus, millega CO_2 kontsentratsioon viiakse nulli ja otsekohe mõõdetakse CO_2 eraldumist objektist. Tehniliselt on see keeruline, sest ühelt poolt muudetakse tahtlikult CO_2 konsentratsiooni lehte ümbritsevas gaasis, teiselt poolt soovitakse täpselt mõõta, kui palju lehest eralduv või seal neelduv CO_2 sedasama kontsentratsiooni mõjutab.

Taimelehe gaasivahetuse mõõtmise üldpõhimõte on joonisel 5.51: leht või selle osa suletakse hermeetiliselt nn lehekambrisse, millesse sisse puhutavas gaasis on CO_2 ja O_2, aga ka veeauru kont-

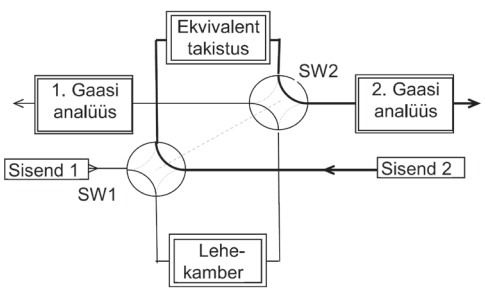
sentratsioon stabiliseeritud, tavaliselt kasutades foonigaasina N_2. Ajal mil see gaas voolab läbi kambri üle lehepinna, neelab fotosünteesiv leht veidi CO_2, lisab veidi O_2 ja üsna palju veeauru transpiratsioonina. Mõõta tuleb niisiis seda, kui palju leht gaase juurde andis või ära võttis, seega kambrist väljuva ja sellesse siseneva gaasi konsentratsioonide vahet. Täpsuse suurendamiseks kasutatakse kaheküvetilisi analüsaatoreid, kus läbi mõõteküveti voolab üle lehe käinud gaas, läbi võrdlusküveti voolab seesama gaas, aga ilma lehekambrit läbimata. Niimoodi õnnestub CO_2 mõõtemüra vähendada 0,1 ppm-ni atmosfääriga võrdse konsentratsiooni 380 ppm juures (1 ppm ehk *parts per million* on 1 CO_2 molekul miljoni molekuli kohta). Niisama väikese mõõtemüraga saab O_2 kontsentratsiooni juurdekasvu mõõta vaid siis, kui foonikontsentratsioon on madal, paremal juhul alla 100 ppm. Sellepärast saab kiireid ja tundlikke O_2 mõõtmisi teha ainult anaeroobses olukorras, mis fotosünteesi vähe segab, kuid takistab lehe hingamist. 21% O_2 juures on võimalikud vaid aeglased vähetundlikud mõõtmised.



Joonis 5.51. Gaaside mõõtmine fotosünteesis.

Joonisel 5.51 oleva klassikalise mõõteskeemiga ei ole võimalik muuta foonikontsentratsioone – näiteks viia CO_2 kontsentratsioon nulli – ja samal ajal otsekohe mõõta CO_2 väljumist lehest: võrdlusküvetis oleks kontsentratsioon alles langemas, kui juba tuleks registreerida kontsentratsiooni mõõteküvetis 0,1 ppm täpsusega. Parim lahendus kiireteks mõõtmisteks koos konsentratsiooni muutusega on kahe (või rohkema) kanaliga süsteem (joonis 5.52).

Selles on kaks niisugust mõõtesüsteemi nagu joonisel 5.51, kuid ainult ühes neist (kanalis 1) on lehekamber lehega. Näiteks olgu see tasakaalustatud 380 ppm CO_2 juures, nii et CO_2 analüsaa-



Joonis 5.52. Kahekanaliline mõõtesüsteem CO_2 kontsentratsiooni kiireks muutmiseks. Kaks niisugust mõõtesüsteemi nagu joonisel 5.51 on kumbki häälestatud erinevale CO_2 kontsentratsioonile. Ühes neist (kanalis 1) on lehekamber lehega, teises aga vastav ekvivalentruumala ilma leheta. Spetsiaalse kraani abil on võimalik lehekambri ja ekvivalentkambri asukohad vahetada, mille tulemusena CO_2 analüsaator kanalis 2 hakkab peaaegu otsekohe näitama lehe reaktsiooni CO_2 kontsentratsiooni muutusele. Segab siiski lehekambri ruumalas ümberlülitusega kaasatoodud CO_2, mille väljapuhumine tuleb ära oodata.

tor näitab fotosünteesi kiirust. Teine mõõtesüsteem ehk kanal 2 on tasakaalustatud CO_2 kontsentratsioonil null, kuid selle „lehekambris" lehte ei ole, kuigi selle „ekvivalentkambri" ruumala on niisama suur kui tegelikul lehekambril. Spetsiaalse kraani abil on võimalik lehekambri ja ekvivalentkambri asukohad vahetada, mille tulemusena CO_2 analüsaator kanalis 2 hakkab peaaegu otsekohe näitama lehe hingamisest eralduvat CO_2 voogu fotosünteesi omast segamata. Oodata tuleb vaid niikaua, kuni lehekambri ruumalas ümberlülitusega kaasa toodud CO_2 on sealt välja puhutud. Niisuguse mõõtesüsteemi abil on läbi viidud enamik mõõtmisi, mille abil uuriti taimelehe fotohingamist (peatükk 6) või pH muutusi lehe kloroplastides bikarbonaadiga seotud CO_2 voogude kaudu (alajaotus 5.6.3).

5.7.1.2. Klorofülli fluorestsents ja elektronikandurite neeldumisspektrid

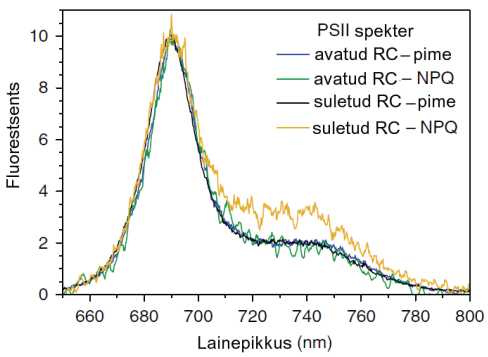
Samaaegselt elektroni ülekandega ergastatud klorofülli molekulilt toimub paratamatult ka fluorestsents (joonis 5.1). Tuletagem siiski meelde, et „samaaegselt" on siin kasutatud paljude ergastuste keskmise saatuse tähenduses. Iga individuaalne ergastus on molekuli kvantmehaaniline seisund, mis kas jätkab eksisteerimist (tema eluiga kestab) või mingil hetkel ergastus kustub, st lõpetab olemasolu. Ergastuse lõppedes võib selle energia konverteeruda mitmel konkureerival viisil: väljakiirgumine fluorestsentsi footonina, molekulisisene konversioon aatomituumade liikumiseks ehk soojuseks, „süsteemidevaheline" (*intersystem*, kvantmehaanika termin) konversioon tripletsesse seisundisse ehk teise sõnadega ergastatud elektroni spinni pöördumine, aga fotosünteesis veel ka ergastatud elektroni ülekanne doonorilt aktseptorile fotokeemilises reaktsioonis.

Neid protsesse tuleb mõista kui mõjureid, mis omavahel konkureerides pidevalt *pakuvad ergastusele võimalust* lõpetada oma eksistents ühel või teisel viisil. Kõige intensiivsem „pealekäija" on fotokeemiline reaktsioon, mille pakkumine õnnestub keskmiselt umbes 0,3 ns (300 ps) jooksul. Kõige tagasihoidlikum on fluorestsentsi väljakiirgumine, mis õnnestub keskmiselt 18 ns jooksul. Seda juhul kui ükski teine konkurent ei ole edukam olnud. Veidi aktiivsem on termiline konversioon, mis toimuks keskmiselt 5 ns jooksul. Tripleti moodustumine oleks veidi aktiivsem protsess kui termiline konversioon (umbes 3 ns). Kui kõik need võimalused konkureerivad korraga, siis tuleb ülaltoodud eluigade pöördväärtusi (ühikutes ns^{-1}) vaadelda kiiruskonstantidena, mille summa pöördväärtus määrab ergastuse keskmise eluea – ülaltoodud arvudes oleks see $18^{-1} + 5^{-1} + 3^{-1} = 0{,}59\ ns^{-1}$ ehk elueana 1,7 ns, kui fotokeemia võimalik ei ole (kinnised tsentrid), või $18^{-1} + 5^{-1} + 3^{-1} + 0{,}3^{-1} = 3{,}92\ ns^{-1}$ ehk elueana 0,25 ns, kui fotokeemia on võimalik.

Tugeva loodusliku päikesevalguse käes ergastuvad fotosüsteemid umbes kord ms jooksul, sellest tuhat korda tugevama ksenoonvälke all toimub ergastus

µs jooksul. Seega nendes valgustustingimustes elab iga neeldunud footon oma elu eraldi ja mõjutamata teistest – järgmine ergastus toimub alles peale eelmise ergastuse kindlat kustumist. Kuigi ergastuse lõppemine fluorestsentsi väljakiirgumisena toimub suhteliselt väikese tõenäosusega, on see ometi võimalik kogu ergastuse eluea jooksul. Paljude ergastuste keskmisena on fluorestsentsi kiirgumine suurepärane ergastuse eluea mõõduriist, sest fluorestsentsina kiirgumise tõenäosus suureneb seda rohkem, mida kauem lasevad konkureerivad kustutajad ergastusel elada.

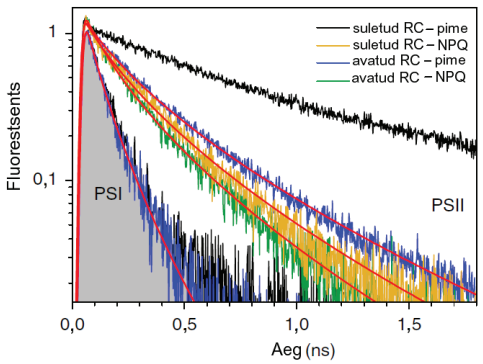
Klorofülli fluorestsentsi on üsna lihtne mõõta, ergastades teda mingi lühema lainepikkusega, mõõtes aga väljakiirgumist pikemal lainel (joonis 5.53). Olulist informatsiooni selle kohta, kuidas ergastus hüpleb fotosüsteemi II antenni sees ja jõuab lõpuks reaktsioonitsentrisse, saab aga niisugustest mõõtmistest, kus paljude fotosüsteemide antennis üks klorofüll ergastatakse samaaegselt väga lühikese (mõni ps) laservälkega ja seejärel mõõdetakse pimedas fluorestsentsi ajalist käiku. See näitab, kuidas pikkamööda (mõnekümne ns jooksul!) väheneb nende fotosüsteemide arv, milles ergastus juhtub kustuma fluorestsentsi välja kiirates (joonis 5.54).



Joonis 5.53. Fotosüsteemi II ümbritsevate klorofülli molekulide fluorestsentsi spekter ergastatud lainepikkusel 400 nm reaktsioonitsentri erinevate seisundite juures: avatud (doonorpool redutseeritud, aktseptorpool oksüdeeritud), suletud (doonor- ja aktseptorpool mõlemad redutseeritud), NPQ tähistab antennis indutseeritud mittefotokeemilist kustutajat.

Peatükis 2 selgitasime, et kui protsessi toimumise tõenäosus ajaühiku kohta on püsiv, siis juhtumite sagedus väheneb ajas eksponsntsiaalselt: alguses on reageerimisvõimelisi molekule palju ja igas ajaühikus neid ka reageerib (fluorestseerib) palju, fluorestseerimise intensiivsus aga väheneb vastavalt sellele, kuidas veel ergastust välja kiirgamata molekulide arv kahaneb. Nii et pärast laservälget oleks oodata fluoretsentsi intensiivsuse eksponentsiaalset kahanemist seda kiiremini, mida suurema efektiivsusega toimivad kõik ergastuse kustutajad kokku.

Nagu oodatud, sõltus spinati lehtedes ergastuse eluiga tõesti sellest, kas fotokeemia sai toimuda (avatud tsentrid) või oli see takistatud (suletud tsentrid, joonis 5.54). Avatud tsentriga langes fluorestsentsi intensiivsus peaaegu kolm korda kiiremini kui kinnise tsentriga. Huvitav oli aga see, et poollogaritmilises (kui y-teljel on mõõdetava väärtuse logaritm, x-teljel aeg) teljestikus fluorestsents ei langenud mööda sirgjoont – mis kinnitanuks protsessi eksponentsiaalset olemust – vaid pidevalt aeglustuvalt. Ergas-



Joonis 5.54. Ergastuse väljakiirgumine fluorestsentsina. Spinati lehte valgustati mõne pikosekundi pikkuste laserivälgetega 400 nm lainepikkusel ja iga välke järel mõõdeti lehest välja kiirguva fluorestsentsivalguse kustumise ajaline käik. Joonise *y*-teljel on mõõtetulemuse logaritm üle kahe suurusjärgu (valguse 100-kordne nõrgenemine), mis peaks olema sirge joon, kui fluorestsentsi tõenäosus langeb eksponentsiaalselt. Fluorestsents kestab palju kauem, kui PSII tsentrid on kinnises seisus (Q_A aktseptor reduseeritud), näidates kümnekordset langust 2 ns jooksul. Seesama langus toimub juba vähem kui 1 ns jooksul, kui reaktsioonitsentrid on avatud (fotokeemia on võimalik). Ergastus (fluorestsents) kustub veelgi kiiremini, kui aktiveeritud on mittefotokeemiline kustutaja. Protsessi mitte-eksponentsiaalne iseloom (joonte kõverus) näitab seda, et antenni kaugemast osast alustavate ergastuste jaoks on fotokeemilises tsentris toimuvate kustutusprotsesside tõenäosus väiksem. Reaktsioonitsentri seisundid on tähistatud nii nagu joonisel 5.53.

tuse kustumine termilise konversiooni või fluorestsentsi väljakiirgumise teel on võimalik igas klorofülli molekulis, mida ergastus külastab, olenemata selle asukohast – järelikult need kustutajad peaksid genereerima eksponentsiaalse languse. Protsessi mitte-eksponentsiaalne iseloom (joonte kõverus) näitab aga, et antenni kaugemast osast teekonda alustavate ergastuste jaoks on fotokeemilises tsentris toimuvate kustutusprotsesside tõenäosus väiksem, pikemalt antennis uitavad ergastused elavad kauem.

Kiire ajalise lahutusega mõõtmisi suudavad teha vaid vähesed laborid. Suurem osa klorofülli fluoretsentsi mõõtmise aparaate ei jälgi selle ajalist käiku, vaid sisuliselt mõõdavad joonisel 5.54 toodud eksponendilähedaste kõverate integraali – igale neeldunud footonile vastuseks eralduvate fluorestsentsifootnite summat ehk fluorestsentsi kvantsaagist, mis matemaatiliselt väljendub järgmiselt:

$$Y_f = \frac{k_f}{k_p+k_f+k_d+k_t}\,, \qquad (5.6)$$

kus k tähistab kiiruskonstante ning indeksid *p* fotokeemiat, *f* fluorestsentsi, *d* dissipatsiooni (soojuslikku konversiooni) ja *t* tripleti moodustumist.

Sarnane valem kehtib ka teiste osaprotsesside kvantsaagise kohta, nt fotokeemia kvantsaagis

$$Y_p = \frac{k_p}{k_p+k_f+k_d+k_t}\,, \qquad (5.7)$$

ehk *iga protsess on konkurentsivõimeline vastavalt sellele, kui suure osa moodustab tema kiiruskonstant kõikide summast.*

Üks levinumaid klorofülli fluorestsentsi mõõtmise tehnikaid on pulss-amplituud-modulatsioon (PAM), mille korral taimelehe klorofülli fluorestsentsi ergastatakse kas punaste (630–650 nm) või siniste (470 nm) 1 µs pikkuste nõrkade välgete seeriaga (sagedus mõnikümmend

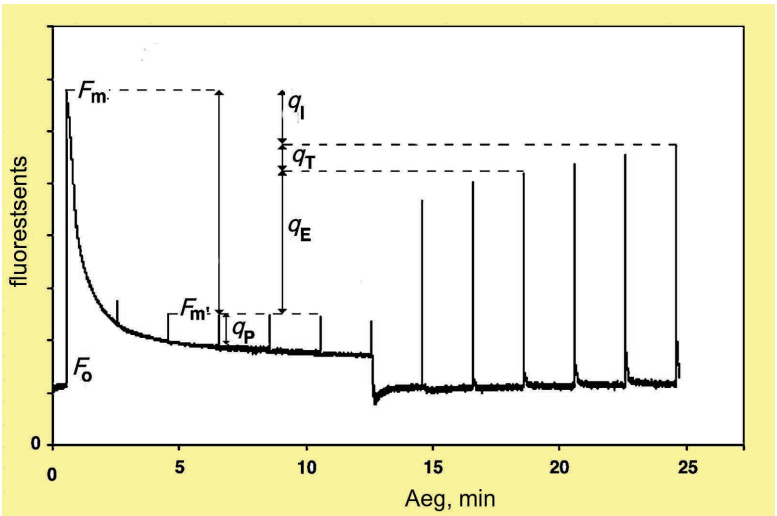
Hz kuni 100 kHz) ja fluorestsentsi mõõdetakse kas kitsas ribas 680 nm ümber või laialt 680–760 nm ribas. Teine versioon on laiemalt kasutatav just mõõtmistel lehtedega, sest kuigi 740–760 nm alas on fluorestsentsi kiirgus nõrgem, neeldub see lehe klorofüllis palju vähem, andes sensoris palju suurema signaali kui 680 nm lainepikkusel. Aparaat on konstrueeritud nii, et sensor tunneb ainult välkuvat fluorestsentsi – seda, mis vastab ergastusvälgetele. Kui mõõtmiste ajal fotosünteesi tingimusi muudetakse, lisades näiteks pidevat valgust, siis muutub fluorestsentsi saagis konstantse intensiivsusega välkeseeriast: PAM-tüüpi aparaat näitab konstantsele ergastusele vastava fluorestsentsi intensiivsust, seega otseselt fluorestsentsi saagist mingites suhtelistes ühikutes.

Tüüpiline mõõtmine selle aparaadiga toimub järgmiselt. Taimelehte hoitakse enne kas pimedas või väga vähese valguse käes, et kõik fotokeemilised tsentrid oleksid avatud. Ergastusvälgete seeria on väga nõrk ega põhjusta märgatava osa tsentrite sulgumist, seega selles seisundis saadakse fluorestsentsi saagis olukorras, kus kõik tsentrid on avatud ja fotokeemia toimub suurima tõenäosusega – tavaliselt tähistatakse seda fluorestsentsi saagist F_0. Kuna aparaat annab tulemuse suhtelistes ühikutes, siis teada saamaks, kui suure osa ergastusvalgusest haarab endale fotokeemiline reaktsioon, tuleb teha teine mõõtmine olukorras, kus kõik tsentrid on kinni (aktseptor redutseeritud). Seda on lihtsaim teha, valgustades lehte väga tugeva pideva (mittemoduleeritud) valgusega. Juba vähem kui sekundi pikkune „küllastuspulss" tugevusega 3000–10 000 μmol m^{-2} s^{-1} (kaks kuni viis päikesevalgust) põhjustab sedavõrd tugeva elektronide voolu, et kogu transpordiahel PSI aktseptorpoolel ja kahe fotosüsteemi vahel taandub täielikult, sealhulgas taanduvad ka PSII aktseptorkinoonid Q_A ja Q_B. Pidevast valgusest põhjustatud ülitugevat fluorestsentsi aparaat aga ei tunne, vaid näitab ainult seda, kui palju suureneb fluoretstsentsi kiirgumine ergastusvälgete seeriast – seda, kui palju fluorestsentsi *saagis* kinniste tsentritega, F_m, on suurem kui avatud tsentritega, F_0. Tüüpiliselt on see suhe suurem kui 7 korda, mis tähendab, et fotokeemiliselt kasutatava ergastuse (esindatud fluorestsentsisaagiste vahega $F_m - F_0$) suhe koguergastusse (esindatud saagisega F_m) on heal juhul

$$Y_p = \frac{F_m - F_0}{F_m} = 0{,}86. \qquad (5.8)$$

5.7.2. Ergastuse mittefotokeemiline kustutamine

Valemite 5.6 ja 5.8 kohaselt on fluorestsentsi saagis maksimaalne, kui fotokeemia seda ei vähenda, vaid toimima jäävad klorofülli molekuli füüsikalised omadused, mis määravad termilise konversiooni k_d, tripleti moodustumise k_t ja fluorestsentsi väljakiirgumise k_f kiiruskonstandid. Eeldades, et bioloogilised regulatsioonid ei ulatu klorofülli molekuli sisemusse, võiksime loota maksimaalse, kinniste tsentritega mõõdetud fluorestsentsi saagise F_m



Joonis 5.55. Lihtsamad PAM-tüüpi mõõduriistad annavad vaid klorofülli fluorestsentsi kogusaagise. *Arabidopsis*'e leht hoiti pimedas ja mõõtepulsid lülitati sisse: fluorestsentsi saagis F_0 oli väga madal. Ajahetkel t = 1 min lisati tavaline kasvuvalgus ja fluorestsentsi saagis tõusis kõrgele, näidates, et fotosüntees oli pimedas inhibeeritud. Aja möödudes F saagis langes, näidates fotosünteesi aktiveerumist. Kui aga sekundiks lisati ülitugev valgus, ei tõusnud fluorestsents enam endisele F_m tasemele, näidates mittefotokeemilise kustutuse aktiveerumist. Pärast pimendamist langes fluorestsentsi saagis madalale tagasi, kuid üksikutes ülitugevates pulssides see tõusis, näidates mittefotokeemilise kustutuse kadumist.

konstantsust. Katse aga annab vastupidise tulemuse (joonis 5.55). Mõõtmine müürlooga (*Arabidopsis*) lehega algab pimeduses, näidatas madalat fluorestsentsi saagist F_0. Juba keskmise päevavalguse 750 µmol footoneid m^{-2} s^{-1} sisselülitamine tõstab fluorestsentsi selle maksimumväärtuseni F_m, sest pimeduses kohastunud seisundis on süsiniku taandamise tsükli ensüümid inhibeeritud ja elektronitransport seega blokeeritud. Fluorestsentsi saagis langeb mõne minutiga ja seetõttu võiks eeldada, et süsiniku taandamine kiireneb, suurendades fotokeemilise reaktsiooni kustutavat osa. Kui aga katsetada sekundipikkuse küllastuspulsiga, siis leiame, et maksimumfluorestsents F_m on omandanud hoopis madalama väärtuse F_m'. Ajahetkel 12,5 min lülitati aktiivne valgus välja, jättes alles nõrgad fluorestsentsi mõõtmise välked. Selgus, et mitte ainult suletud tsentritega F_m, vaid ka avatud tsentritega F_0 väärtus oli vähenenud, hakates aga taastuma pimeduses. Juba kahe minuti pärast oli F_0 peaaegu endine, F_m – mida mõõdeti sekundiliste küllastuspulsside abiga pimeduse foonil – aga taastus aeglasemalt.

See katse näitab, et ergastuse soojuseks muundumise kiiruskonstant k_d ei ole

püsiv, vaid tugeva valguse all toimuvad lehes bioloogilised regulatsiooniprotsessid, mis suurendavad ergastuse soojuseks muundumise tõenäosust. Nende aktiveerumise tüüpiline ajavahemik on minut, kuid relaksatsiooniaja erinevused annavad võimaluse jagada mittefotokeemiline kustutamine osaprotsessideks, millest kiireim komponent q_E on seotud prootonigradiendi tekkimisega tülakoidi membraanil, järgmine aeglasem, q_T on seotud pigmentvalkude ümberjaotumisega PSII ja PSI antennide vahel ning aeglaseim, fotoinhibitsioon q_I peegeldab PSII valgu D1 denatureerumist ja selle fotosüsteemi uuesti komplekteerimist. Fakt, et mittefotokeemiline kustutamine vähendab ka F_0 fluorestsentsi avatud tsentritega, on tugev tõend selle poolt, et mittefotokeemilise kustutaja asukohta tuleb otsida PSII antennist, mitte reaktsioonitsentrist. Sedasama toetab ka leid, et mittefotokeemilise kustutamise kiirus ja tugevus suurenevad koos karotenoidi violaksantiini konverteerumisega zeaksantiiniks.

Kus ikkagi asub keskne ergastust kustutav pigment ja missugune on mittefotokeemilise kustutamise füüsika, ei ole siiani selge. Kindel on aga see, et ergastuse mittefotokeemilise kustutamise väljaarendamine on evolutsioonis olnud määrava tähtsusega, sest see vähendab tripletse klorofülli ja seejärel singletse hapniku tekkimist, mis hävitanuks fotosüsnteesiaparaadi juba koos selle tekkimisega.

5.7.3. Klorofülli tripletne ja hapniku singletne seisund ning nende vältimine

Üks ergastuse lõppemise võimalusi oli k_t kaudu: see *„süsteemidevahelise ristumise“* kiiruskonstant lõpetas ergastuse, viies pigmendi molekuli tripletsesse seisundisse. Mõiste „tripletne seisund“ tuleneb spektroskoopiast ja tähendab seda, et kui singletses seisundis magnetvälja lisamine spektrit ei muuda, siis tripletses seisundis laguneb spektrijoon magnetväljas kolmeks komponendiks. Selle põhjuseks on kogu molekuli summaarse spinni väärtuse muutumine, mis singletses seisundis võrdub nulliga, tripletses seisundis aga ühega. Viimane võib magnetvälja suhes võtta kolm asendit. Iga elektroni oma spinn võib omada väärtust +½ või –½, kuid paljuelektronilises molekulis paarduvad elektronid omavahel nii, et molekuli summaarne spinn on tavaliselt 0.

Harilikult on molekulid singletses seisundis, kuna selle energia on madalaim. Molekuli põhiseisundis on spinnid tugevasti paardunud ja tripletset seisundit iseenesest ei teki. Ergastatud seisundis aga paigutub üks elektron kõrgemale orbitaalile, tugevasti nõrgendades spinnseost paarilisega. Seetõttu on just ergastatud seisundis tõenäosem, et elektroni spinn pöördub mingi välise mõjutuse (põrke) tulemusena. Spinnseos nõrgeneb veelgi enam radikaali seisundis, kus ergastunud elektron on lahkunud naabermolekuli vabale orbitaalile, mis annab veelgi suurema vabaduse spinni pöör-

dumiseks. Pöördunud spinniga elektroni sisaldav tripletne molekul on oma elektroonsete energianivoode poolest teistsugune kui seda oli singletne molekul. Näiteks tripletse klorofüll *a* (^{3}Chl *a*) molekuli madalaim võimalik seisund on 1,31 eV kõrgemal kui singletsel Chl *a* molekulil. Sageli nimetatakse seda seisundit esimeseks tripletseks ergastusnivooks, kuid selle eluiga on mikrosekundites, mõnikord ulatudes millisekunditeni, samal ajal kui ergastusseisundi eluiga on piko- kuni nanosekundites. Seetõttu on mõistlik mõtestada seda teistsuguse – tripletse – molekuli energeetilise põhiseisundina. Tripletse ^{3}Chl *a* tagasipöördumine singletsesse põhiseisundisse on jälgitav nõrga fosforestsentsina lainepikkusel 973 nm.

Fotosünteesi ajal ergastuvad Chl molekulid sageli, reaktsioonitsentris tekib ka radikaalpaar, seetõttu tekib fotosünteesis ^{3}Chl *a* molekule sageli, kuid õnneks need ei kogune, sest lehes on nende eluiga alla 10 µs. Ometi on see piisavalt pikk aeg tripletse seisundi ülekandumiseks molekulaarsele hapnikule. Just nimelt hapnikumolekuli spinnseisundi muutumine on kõige ohtlikum mitte ainult fotosünteesile, vaid kogu Elu arengule Maal.

Üldiselt rääkides, aeroobse Elu energeetiline tsükkel algab kahe vee molekuli lagundamisega fotosünteesis, moodustamaks molekulaarse O_2 ja terve rea biomolekule, millel paiknevad need neli veelt eraldatud elektroni ja nendega seotud prootonid, nagu näidatud võrrandi 5.9 paremal poolel sulgudes:

$$2\,{}^1H_2O \rightleftarrows {}^3O_2 + {}^1(4e^- + 4H^+). \qquad (5.9)$$

Võrrand 5.9 on näidatud pöörduvana, et lihtsustada ettekujutust elutsüklist, kuigi tegelikkuses on fotosünteesi- ja hingamise-suunaliste reaktsioonide mehhanism väga erinev.

Nii vees kui ka enamikus biomolekulides on elektronide spinnid tasakaalustatud indeksiga 1 näidatud singletsesse olekusse (s = 0). Küllaltki erandlikult keemias on O_2 molekuli põhiseisundis tema summaarne spinn s = 1, mis keemilises terminoloogias esitatakse sümbolina $^3\Sigma_g^-$ ja mis tähendab, et molekuli kaks lõdvendavat orbitaali on kumbki asustatud elektroniga, mille spinnid on paralleelsed (joonis 3.35). See spinni konflikt „keelab“ nelja elektroni ülekandmise kahekaupa kahes taandamise-oksüdeerimise aktis. Kahe elektroni ülekanne NADPH-le on võimalik vaid ühekaupa, kasutades selliseid „reaktiivseid hapniku vorme“ nagu $HO^{\bullet}$, H_2O_2 ja HO_2/O_2 vaheastmetena $2H_2O$ oksüdeerimisel O_2 kujule – või siis vastupidi, redutseerimaks O_2 kujule $2H_2O$.

Kuigi see on näiliselt üks kahjulik kiirusepiirang fotosünteesi ja hingamise mehhanismis, osutub see siiski kõige õnnelikumaks juhuseks, tänu millele Elu kui niisugune on üldse saanud areneda. Oma 2,8 miljardi aasta pikkuse eksistentsi tulemusena on oksügeenne Elu akumuleerinud hapnikku Maa atmosfääris väga kõrges, 21% kontsentratsioonis, mis avaldab väga suurt oksüdeerivat rõhku standardse vaba energia erinevuse ΔG° = +237 kJ mol^{-1} juures. Ainult

tänu ühe-elektroniliste reaktsioonide molekulaarsele keerukusele allub tugevasti eksergooniline oksüdatsiooniprotsess katalüütilisele kontrollile binukleaarse raud-vask-ensüümi *tsütokroom c oksüdaasi* abil (alajaotus 9.9). Piltlikult väljendudes, Elu areng on nagu kaevandusgaasi kogunemine, mille plahvatamist takistab vaid hapniku tripletne põhiseisund. Aga kui stabiilne see tripletne põhiseisund siiski on?

Ergastatud seisundis võib üks kahest lõdvendavast elektronist pöörduda, moodustades niimoodi küllaltki stabiilse singletse O_2 molekuli, mille kaks lõdvendavat orbitaali on asustatud elektronidega, mille spinnid on vastassuunalised (tähistatakse $^1\Delta_g$ O_2). Selle singlett-seisundi energia on siiski kõrgem kui see on tripletsel seisundil, sest ta relakseerub tripletsesse seisundisse, fosforestseerudes lainepikkusel 1270 nm, mis näitab energiavahet 1 eV. Õnneks on see siiski liiga suur energiavahe termiliseks ergastumiseks, seetõttu ei teki singletne hapnik iseenesest, kuid võib tekkida vastupidiste spinnidega elektronide vahetusreaktsiooni kaudu mõnest teisest tripletsest molekulist:

$$^3\mathrm{Chl}(\uparrow\uparrow) + {}^3\mathrm{O_2}(\downarrow\downarrow) \rightarrow {}^1\mathrm{Chl}(\uparrow\downarrow) + {}^1\mathrm{O_2}(\uparrow\downarrow). \quad (5.10)$$

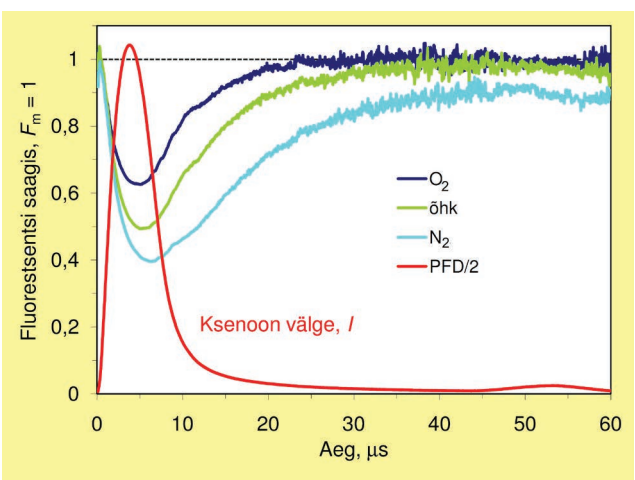
Siin näidatud ^{3}Chl ongi üks kõige tõenäosem $^1O_2$ allikas, sest just see pigment läheb sagedasti tripletsesse seisundisse fotosünteesi käigus.

Taimedes moodustavad umbes 170 Chl antenni fotosüsteemile II. Ükskõik missugune neist neelab footoni, ergastusseisund hakkab kiiresti üle kanduma (hüplema) naabrilt naabrile, külastades paljusid pigemendi molekule, mille hulgas on ka fotosüsteemi tsentripigment P680. Koos viimase ergastumisega toimub esialgne laengute lahutumine, mille käigus moodustub radikaalipaar tsentriklorofülli P_{D1}^+ ja feofütiini $Pheo^-$ vahel. Normaalse fotosünteesi käigus see radikaalipaar areneb 300 ps jooksul edasi, nii et elektron kandub üle ja stabiliseerub primaarsel kinoonaktseptoril Q_A. Seejuures jääb vähe aega tripleti moodustumiseks. Aga väga tugeva valguse all või muudes stressitingimustes ei vabane primaarne aktseptor Q_A eelmisest elektronist küllalt kiiresti, mille tulemusena redutseeritud Q_A^- blokeerib elektroni ülekande $Pheo^-/P_{D1}^+$ radikaalipaarist. Niisuguses „suletud" reaktsioonitsentris jääb ergastus elama keskmiselt 2 ns jooksul kas radikaalipaari kujul või rekombinatsiooniergastusena antenni tagasi suundudes. Kogu selle aja jooksul võib elektroni spinn pöörduda, tekitades tripletse radikaalipaari. Viimane kukub otsekohe oma tripletsesse põhiseisundisse klorofüllil $^3P_{D1}$, kus elab peaaegu 10 μs, jäädes kättesaadavaks nii järgnevatele selle fotosüsteemi ergastustele kui ka hapniku molekulidele. Sellest on näha, et edukas fotosüntees kustutab ergastuse kiiresti, vältides tripleti moodustumist, kuid fotosünteesi ülekoormuse all – kus valgust on rohkem kui võimalusi fotosünteesiks – on tripleti tekkimine PSII tsentri klorofüllis väga tõenäone. Selle tulemusena moodustuv singletne hapnik

$^1O_2$ kujutab endast otsest ohtu fotosünteesiaparaadile, olles võimeline kontrollimatult oksüdeerima valke ja lipiide.

Singletse hapniku $^1O_2$ moodustumine (valem 5.10) on tähtsaim, mis järgneb klorofülli tripleti tekkimisele PSII reaktsioonitsentris. Evolutsiooni ülesanne on olnud kaitsemehhanismide leiutamine, mis mis väldiksid ^{3}Chl tekkimist fotosünteesis või piiraksid selle ülekannet $^3O_2$-le. Võimalik, et *karotenoidid* on kaasatud fotosünteesiaparaati just nimelt sellel eesmärgil. Fotosüsteemis II osalevate karotenoidide tripletne põhiseisund on ainult 0,75 eV kõrgemal kui ^{1}Chl põhiseisund. Energeetiliselt on see palju madalamal kui ^{3}Chl põhiseisund (^{1}Chl + 1,31 eV), isegi madalalamal kui singletse hapniku põhiseisund ($^3O_2$ + 1,0 eV). Seega, kus vähegi võimalik, kandub ^{3}Chl triplett imekiiresti üle ^{3}Car tripletiks, aga sellelt edasiliikumine hapnikule ei ole enam energeetiliselt võimalik. Seega loetakse karotenoide tõhusaks kaitsevahendiks, mis haaravad endale pöördunud spinniga elektroni, enne kui see jõuab hapnikule kanduda.

Praktikas aga ei ole see kaitse täiesti efektiivne hapniku kõrge kontsentratsiooni tõttu ja veel sellepärast, et PSII reaktsioonitsentris asetsevad karotenoidid klorofüllidest liiga kaugel – ilmselt selleks, et vältida kokkupuudet tugevalt oksüdeeriva tsentriklorofülliga selle

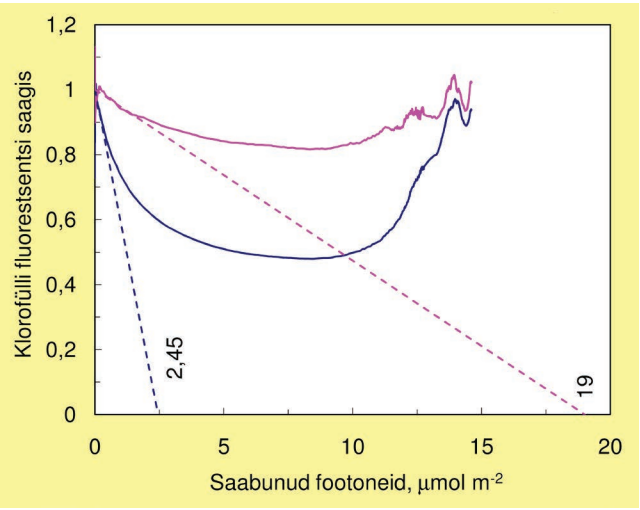


Joonis 5.56. Fotosüsteemis II tekkivad tripletses seisundis pigmendid kustutavad järgnevate footonite fluorestsentsi. Papli lehte valgustati kõigepealt 0,3 s valgusega 3500 µmol m^{-2} s^{-1}, mis sulges kõik PSII tsentrid, ja lõpuks lisati ksenoonvälge, mille aktiivne osa kestis 10 µs (punane joon). Välkest põhjustatud Chl fluorestsentsi mõõdeti 680 nm lainepikkusel ja saagis arvutati kui fluorestsentsi ja välke intensiivsuste suhe. Välke alguses oli fluorestsentsi saagis kõrge, kuid see langes välke jooksul ja tõusis uuesti pärast välke aktiivosa lõppu. Fluorestsentsi langus oli põhjustatud ^{3}Chl (ja ^{3}Car) triplettseisundite kogunemisest välke jooksul peaaegu pooltes fotosüsteemides. Mida kõrgem oli O_2 kontsentratsioon, seda kiiremini läks tripletne seisund sellele üle, vähendades fluorestsentsi kustumist.

oksüdeeritud seisundis. Sellepärast on loodusel olnud otstarbekam kasutada kaitsevahendeid, mis pigem väldivad tripletse klorofülli tekkimist, selle asemel et võistelda hapnikuga tripleti kinnipüüdmise saagikuses. Tripleti tekkimist väldib ergastatud seisundi eluea lühendamine, mida väga tõhusalt teostab ergastuse mittefotokeemiline kustutaja.

Paistab et ergastuse mittefotokeemilise kustutamise mehhanism on evolutsioonis sündinud just selleks, et oludes, kus fotosüntees toimuda ei saa, asenduks fotokeemiline kustutaja mittefotokeemilisega, mis efektiivsuselt on umbes niisama tugev kui fotokeemiline kustutaja. Jooniselt 5.54 on ju näha, et suletud tsentritega, aga koos mittefotokeemilise kustutajaga langeb ergastatud fotosüsteemide arv ajas isegi kiiremini kui avatud tsentritega ilma mittefotokeemilise kustutajata. See tähendab, et mittefotokeemilisel kustutajal on ergastusele isegi veidi tugevam mõju kui fotokeemia olemasolul.

Tripletses seisundis klorofülli molekuli optiline omapära on see, et tema ergastatud seisundi eluiga on imelühike, vaid mõni ps. See tähendab, et kui PSII kõigist klorofüllidest mõni on tripletne, siis selle fotosüsteemi ergastus kustub otsekohe, niipea kui tabab seda tripletset pigmenti. Ergastuse kustumise kaudu saab tripletsete pigmentide kogunemist näha siis, kui järgmine footon saabub enne, kui eelmise tekitatud tripletne seisund on kustunud – kui ergastusi saabub umbes mikrosekundiliste vahedega, mis



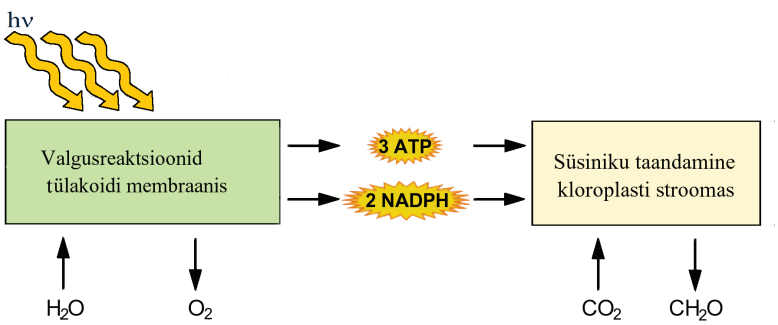
Joonis 5.57. Siin on abstsissteljele paigutatud mitte välke aeg, vaid välkes lehele saabunud footonite hulk. Kui mittefotokeemiline kustutamine NPQ oli aktiveerimata, kustutasid kogunenud triplettseisundid ergastust tugevasti (tumesinine joon). Kui NPQ oli aktiveeritud, vähendas see triplettseisundite tekkimist (lilla joon). NPQ on efektiivne kaitse singletse $^1O_2$ moodustumise vastu ^{3}Chl triplettide kaudu.

on tuhandekordne päikesevalguse heledus. Nii tugevat valgust annab fotovälklamp ja selles valguses on fluorestsentsi kustutamine kogunevate triplett-seisundis pigmentide poolt hästi näha (joonis 5.56). Kui aga sedasama katset korrati olukorras, kus enne oli aktiveeritud ergastuse mittefotokeemiline kustutamine, siis kogunes tripletseid seisundeid palju vähem (joonis 5.57). Seega mittefotokeemiline kustutamine küll vähendab fotokeemia kvantsaagist konkurentselt kustutades ergastust, kuid valguse üliküllus es pole sellel niikuinii tähtsust. Oluline on aga see, et rohkem kui fotokeemia kvantsaagis väheneb tripletses seisundis pigmentide tekkimise kvantsaagis, ja sellel on evolutsioonis olnud eluline tähtsus.

6. FOTOSÜNTEESI PIMEREAKTSIOONID

Trees are made of air.
Richard P. Feynman

Eelmises peatükis kirjeldasime, kuidas vesi laguneb, hapnik eraldub ja elektronid liiguvad läbi transpordiahela, kandes kaasa prootoneid. Lõpuks jõuavad elektronid universaalsele kandjale NADPH, prootonid aga tõukavad tagant ATP sünteesi. Kuigi me alustasime oma fotosünteesi-juttu võrranditega 5.1–5.4, milles osales süsihappegaas, ei tulnud temaga 5. peatükis rohkem tegemist teha. Vaatamata sellele, et valgus osaleb otseselt ainult fotosüsteemides II ja I, nimetatakse elektronide ülekandega seotud reaktsioone kokku ikkagi „valgusreaktsioonideks", vastandades neid CO_2 sidumise ja taandamise „pimereaktsioonidele" (joonis 6.1).



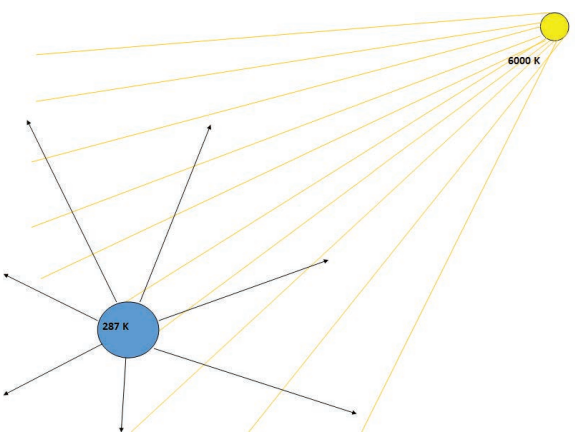
Joonis 6.1. Valguse neeldumise ja elektronide ülekandega seotud reaktsioone nimetatakse valgusreaktsioonideks, CO_2 sidumise ja taandamise reaktsioone aga pimereaktsioonideks. Valgusenergia toimel lagundatakse kaks vee molekuli, eraldadub neli elektroni, moodustades gaasilise O_2. Pimereaktsioonides kõigepealt CO_2 seotakse suhkrufosfaadiga, mille tulemusena viimane oksüdeerub orgaanilise happe tasemele. Neli sidemeelektroni kantakse 2 NADPH kaudu ja 3 ATP abiga üle orgaanilistele hapetele, mille tulemusena need taanduvad uuesti suhkru tasemele (joonisel tähistatud CH_2O).

Saime teada, et valgusreaktsioonide käigus kvant neeldub klorofüllis. Tema energia abil viiakse elektron kõrgemale energiatasemele, kus see eraldub pigmendi molekulist ja keerukate ülekandeahelate kaudu toimetatakse lõpuks ühendile, millelt see on valmis CO_2-le üle minema. Selles peatükis aga mängib peaosa süsihappegaas ja temaga toimuvad reaktsioonid, mille tulemusena süsihappegaas taandatakse süsivesiku tasemele.

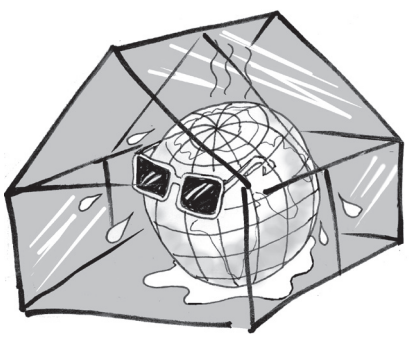
6.1. Süsihappegaas on tähtis kasvuhoonegaas

Juba lõigus 4.4 saime teada, et süsihappegaas on üks kõige hõredamaid atmosfääri komponente, aga tema kontsentratsiooni pidev kasv viimaste aastakümnete jooksul äratab tähelepanu – ja üldsegi mitte sellepärast, et paraneb tema kättesaadavus fotosünteesile. Asi on selles, et CO_2 on üks nõndanimetatud kasvuhoonegaase, mille hulga kasv atmosfääris põhjustab maakera pinnatemperatuuri tõusu. Nimetus tuleneb sellest, et see gaas mängib atmosfääris mõningal määral sedasama rolli nagu kasvuhoones selle klaaskatus – näib, nagu oleks Maa ümbritsetud klaaskestaga. „Kasvuhooneefekti" füüsikaline sisu on aga üsna keeruline.

Päike on kuum keha pinnatemperatuuriga ligikaudu 6000 K, mis vastavalt oma kõrgele temperatuurile kiirgab suhteliselt lühikese lainepikkusega elektromagnetilist kiirgust vahemikus umbes 0,3–3 μm, maksimumiga 0,6 μm juures. Kehade kiirgamisvõime kasvab võrdeliselt nende absoluutse temperatuuri neljanda astmega, aga väljakiirgunud energia tihedus kahaneb kauguse ruuduga allikast. Päike on sedavõrd võimas kiirgusallikas, et temast isegi 150 miljoni kilomeetri kaugusel – kus asetseb planeet Maa – on kiirguslik energiavoog veel 1360 W m^{-2}. See voog tabab Maa pinda ristlõikel πR^2 ja neeldub seal osaliselt (joonis 6.2).



Joonis 6.2. Maa asetseb Päikese kiirguses, mis kannab energiat. See peamiselt soojendab Maad, kuid väike osa muundub ka Elu energiaks. Suurem osa energiast lahkub Maalt soojuskiirgusena (mustad nooled).



Kasvuhooneefekt.

Tänapäeval juba kõigile tuttavad Maa vaated kosmosest näitavad üsna tihedat valget pilvkatet, mis peegeldab tagasi 35% Päikese kiirgusest, neeldub aga umbes 65% – seda peegeldumiskoefitsienti nimetatakse *albeedoks*. Neeldunud päikeseenergia põhjustab soojenemist ja kui Maa sellest ei vabaneks, siis tema temperatuur tõuseks pidevalt. Ka Maa kohta kehtib seesama füüsikaseadus, mis Päikeselegi: *iga pinnaühik kiirgab energiat välja võrdeliselt tema temperatuuri neljanda astmega*. Aga selleks, et püütud päikeseenergia uuesti välja kiirata, ei pea Maa temperatuur sugugi Päikese omaga võrdseks tõusma, sest tänu kaugusele neeldub ju vaid väike osa kogu Päikese kiiratud energiast. Tasakaal Päikeselt vastu võetud ja Maa poolt kosmosesse välja kiiratud energiavoogude vahel tekib juba siis, kui Maa *väljakiirgava pinna temperatuur on tõusnud* 255 K-ni *ehk* –18 °C. Kosmosest paistvat Maa pilti meeles pidades taipame otsekohe, kui tähtsat rolli mängib Maa temperatuuri hoidmisel vesi: niipea kui ookeanide temperatuur tõuseb, aurab rohkem vett ja pilvkate tiheneb, suurendades tagasipeegeldumist ja sellega vähendades Maad soojendavat energiavoogu.

Vesi on tõesti Maa temperatuuri kõige võimsam regulaator, aga tähtis osa on siiski ka süsihappegaasil kõrvuti teiste samal põhimõttel toimivate kasvuhoonegaasidega, näiteks metaaniga. Nagu öeldud, tekib tasakaal saabuva ja lahkuva kiirgusvoo vahel siis, kui Maa kiirgava pinna temperatuur on keskmiselt 255 K ehk –18 °C. Aga ilmselt ei ole see pind Maa pinnal, vaid on kõrgemal atmosfääris, kus temperatuur on madalam – sest Maa pinnal on keskmine temperatuur ju +15 °C. Kuidas saab see kiirgav pind olla kõrgel õhus, mis nii hästi läbi paistab?

Üks füüsika põhiseadusi ütleb, et *võime kiirata on ainult niisugusel ainel, millel on ka võime sedasama kiirgust neelata*. Asi ongi selles, et jutt on kahest erinevast kiirgusest: maapinnas neeldub Päikese lühilaineline kiirgus spektri maksimumiga lainepikkusel 0,6 μm, kosmosesse kiirgab Maa oma madala temperatuuri tõttu pikalainelist kiirgust spektri maksimumiga lainepikkusel umbes 10 μm. Kui lühilainelist kiirgust laseb atmosfääris olev süsihappegaas hästi läbi, siis 10 μm lainepikkusel neelab see gaas väga tugevasti. See tähendab, et väljakiirgav pind temperatuuriga 255 K on hoopiski atmosfääris olev süsihappegaas. Kuigi õhus ei saa otseselt pinnast rääkida, ei lähtu suur osa Maa kiirgusest siiski mitte Maa pinnalt, vaid paksust kihist mõne kilomeetri kõrgusel atmosfääris.

Seega jämedates joontes oleks Maa energiaringe niisugune, et Päikese lühilaineline kiirgus läbib atmosfääri, soojendades Maa pinda. Sealt kandub soojus õhku, soojendades seal kiirgavat gaasi kuni tasakaalulise temperatuurini 255 K. Niisugune ongi kasvuhooneefekti olemus: selleks, et soojus liiguks maapinnalt atmosfääri, hoides seal temperatuuri 255 K, peab maapinna temperatuur tõusma 33 °C võrra kõrgemale ehk keskmiselt 288 K-ni. *Kasvuhooneefekt on temperatuurivahe, mis tagab soojusvoo liikumise sealt, kus neeldub Päikese*

lühilaineline kiirgus, sinna, kus väljub Maa pikalaineline kiirgus.

Kasvuhooneefektil on suurem tähtsus kui me ette kujutame. Kui pikalaineline kiirgus lähtuks sealtsamast, kus päikesekiirgus maapinda tabab, siis oleks tasakaaluline temperatuur ainult –18 °C. Kasvuhooneefekti tõttu on maapinna temperatuur 33 °C võrra kõrgem ja ainult tänu sellele on elu oma praegusel kujul võimalik. Atmosfääri CO_2 kontsentratsiooni kasvades tõuseb kõrgemale ka see kiht, mille temperatuur on 255 K, vastavalt peab tõusma maapinna temperatuur, et sedasama energiavoogu maapinnalt nüüd kõrgemal asetseva kiirgava pinnani kanda.



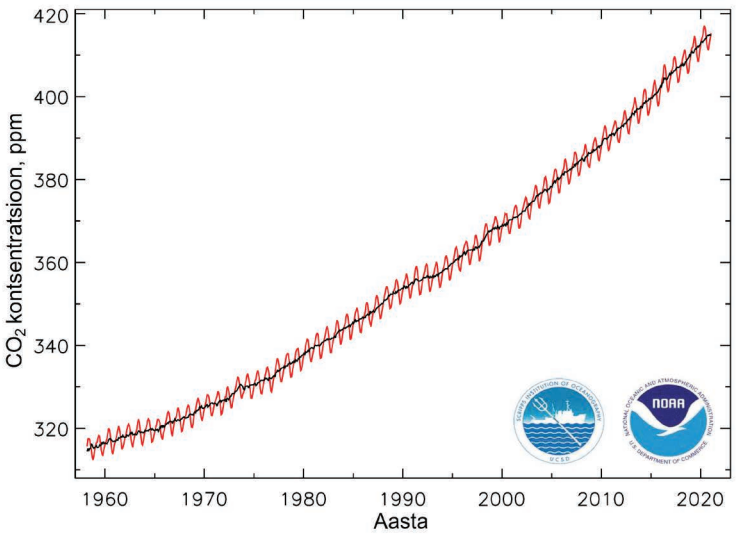
Siiski ei tohi CO_2 rolli üle tähtsustada, planeedi peamine temperatuuriregulaator on ikkagi veeaur. Tema puhul on tähtsad tagasisidestatud isekiirenevad protsessid, mille käigus maapind kattub lume ja jääga ning lühilainelise päikesekiirguse neeldumine väheneb. Mida valgemaks maa muutub, seda kiiremini ta jahtub. Kui millegipärast siiski algab soojenemine (nt vulkaanipurse suurendab kiirguse neeldumist), siis ka see on isekiirenev. Perioodilised jääajad on niisuguse tagasisidestatud võnkumise näiteks. Kasvuhoonegaasid atmosfääris takistavad temperatuuri liiga kiiret langemist ja sellega seotud lumikatte laienemist Maa pinnal.

6.2. Süsihappegaasi ringe atmosfääris

Lähtudes lõigust 4.4 arvutame kõigepealt, kui palju süsihappegaasi on Maa atmosfääris. Normaalrõhul on iga m^2 maapinna kohal 101 300 / 9,8 = 10 336 kg ehk 356 414 mooli õhku. Võttes kontsentratsiooniks 400 ppm (400 CO_2 molekuli miljoni õhu molekuli kohta), leiame, et 1 m^2 kohal on 356 414 mooli õhku, millest CO_2 on 142,6 mooli m^{-2}. Teades Maa pindala $4\pi R^2 = 5{,}096 \cdot 10^{14}$ m^2, leiame CO_2 hulga atmosfääris: $7{,}26 \cdot 10^{16}$ mooli ehk $3{,}20 \cdot 10^{15}$ kg ehk $3{,}20 \cdot 10^{12}$ tonni. Mõnes hinnangus kasutatakse ka puhta süsiniku hulka, näiteks kui seda võrreldakse kulutatud fossiilse kütusega, see oleks siis $8{,}72 \cdot 10^{11}$ tonni C atmosfääris.

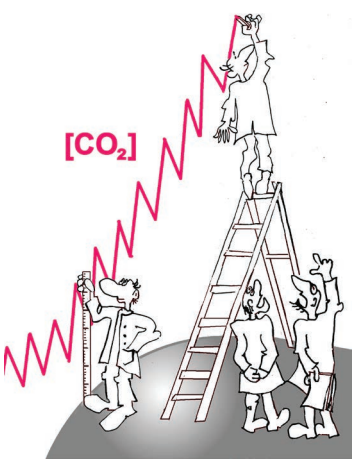
Vulkaanid on intensiivsed looduslikud süsihappegaasiallikad, emiteerides $1{,}3–3{,}8 \cdot 10^8$ tonni CO_2 aastas ehk aastaga lisades kuni 0,01% atmosfääris juba olevale süsihappegaasile. Sellega võrreldes on inimene paar suurusjärku aktiivsem põletaja, paisates atmosfääri $8{,}4 \cdot 10^9$ tonni CO_2 aastas ehk hinnanguliselt 1% seal juba olevast. Õnneks lahustub suurem osa (hinnaguliselt 85%) lisatud süsi-

happegaasist ookeanides, muutes veidi aluselise ookeanivee tasapisi happelisemaks, aga see protsess on aeglane, olles piiratud vee vertikaalse segunemise kiirusega. Kõige kauem on õhu CO_2 sisaldust registreeritud Havail Mauna Loa observatooriumis ja need andmed näitavad pidevat CO_2 kontsentratsiooni tõusu, viimase 10 aasta jooksul kiirusega umbes 2,2 ppm ehk 0,55% aastas (joonis 6.3).



Joonis 6.3. Õhu süsihappegaasi kontsentratsiooni muutus Havai Mauna Loa observatooriumi andmetel. Ühik ppm (*parts per million*) tähendab CO_2 aatomite suhtarvu miljoni molekuli kohta atmosfääris.

Seega umbes pool inimeste toodetud CO_2-st ladestub atmosfääris. Mauna Loas registreeritud väärtused näitavad CO_2 kontsentratsiooni iga-aastast kõikumist miinimumiga põhjapoolkera suvel, amplituudiga umbes 8,8 ppm ehk 2,3% keskmisest kontsentratsioonist. Seda saavad põhjustada vaid poolkerade vahel tasakaalustamata jäänud aastase perioodiga protsessid. Kõige tõenäosemalt on see assimilatsioon taimkattes, mille poolkerade vahel tasakaalustamata komponent 2,3% teeks kokku $7{,}36 \cdot 10^{10}$ tonni CO_2. Nende andmete kohaselt biosfäär



assimileerib ja dissimileerib aastas vähemalt neli korda rohkem süsihappegaasi, kui atmosfääri lisandub inimese ja teiste looduslike CO_2 allikate tegevuse tulemusena. Selles peatükis tutvumegi CO_2 assimilatsiooni biokeemiaga taimedes, sest just taimed kannavad suuremat osa biosfääri aktiivsusest.

6.3. Süsihappegaasi teekond õhust lehte, rakku ja kloroplasti

Süsihappegaas on fotosünteesi lähteaine, kuid õhus on tema kontsentratsioon suhteliselt madal – praegu umbes 16 µM (mikromooli liitris õhus), kuigi see tasapisi kerkib. Kui võrrelda seda mõne teise aktiivse metaboliidi kontsentratsiooniga, siis nood on tüüpiliselt millimolaarses piirkonnas. Seetõttu juhtub sageli, et CO_2 kättesaadavus piirab fotosünteesi kiirust.

Fotosünteesi käigus kandub süsihappegaas õhust taimede lehtedesse, sealt fotosünteesivatesse mesofüllirakkudesse ja lõpuks kloroplastidesse (joonis 5.7), kus satub teda siduva ensüümi ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaasi/oksügenaasi ehk Rubisco reaktsioonitaskusse. Maismaataimedes on CO_2 transport õhust lehte ja edasi kuni seda siduva ensüümini passiivne difusiooniprotsess (hiljem räägime veidi ka vetikates toimuvast aktiivtranspordist). Difusiooni olemus on molekulide juhuslik soojusliikumine, millel ei ole eelistatud suunda. Seega iga õhus oleva CO_2 molekuli sattumine Rubisco reaktsioonitaskusse on määratu hulga juhuslike põrkumiste ja nendevaheliste liikumiste tulemus.

Difusiooni kiirust kirjeldab valem

$$A = D\,\frac{C_1 - C_2}{l}\,s, \qquad (6.1)$$

kus A on difusioonivoo kiirus, mol s^{-1}, läbi silindri pikkusega l m ja pindalaga s m^2. C_1 ja C_2 on difundeeruva aine kontsentratsioonid teekonna alguses ja lõpus, mol m^{-3}. D on ainele iseloomulik difusioonikonstant.

Seda valemit kasutades tuleb tähele panna mõõtühikuid. Difusioonikonstant antakse vanemates allikates $cm^2\ s^{-1}$, uuemates $m^2\ s^{-1}$. See tähendab *niisuguse kera pinna suurenemise kiirust, mille sees võib veel leida suuremat osa* $(1 - e^{-1})$ *molekulidest, mis ajahetkel null alustasid difundeerumist kera keskpunktist*. Selle kera raadius – seega difusioonitee pikkus – suureneb ruutjuurega ajast, sest kera pindala suureneb võrdeliselt ajaga. Ühemõõtmelises mudelis tähendab D difusiooni kiirust valemis 6.1, kui paremal poolel kontsentratsiooni erinevus ΔC ning ruumi parameetrid s ja l on võrdsed ühikuga.

SI-süsteemi ühikutes on CO_2 difusioonikonstant õhus $1{,}42 \cdot 10^{-5}\ m^2\ s^{-1}$, vees aga $1{,}92 \cdot 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$ – seega, tänu molekulide põrgetevahelise teekonna lühidusele, on difusioon vees kümme tuhat korda aeglasem kui õhus. Näiteks arvutame, et 1 µs jooksul jõuaksid CO_2-suuruse massiga molekulid raku sees umbes 10 nm kaugusele ehk läbida biomembraani, 1 µm kaugusele trans-

portimiseks kuluks 10 ms, aga läbi 10 µm suuruse raku liikumiseks kuluks aega 1 s. Mõõtes kontsentratsiooni SI-süsteemis ühikutes mol m^{-3}, esitab valem 6.1 difusioonivoo A ühikutes mol s^{-1} läbi ruumiosa pindalaga S m^2 ja pikkusega l m. Kui jääme siiski molaarse kontsentratsiooni juurde mol l^{-1}, tuleb valemisse lisada kordaja 1000.

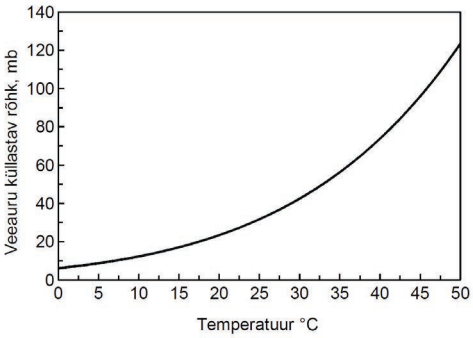
Valemi 6.1 kohaselt on difusioon seda kiirem, mida suurem on kontsentratsioonide vahe $C_1 - C_2$, nagu liiguksid molekulid kindlas suunas kõrgema kontsentratsiooni poolt madalama kontsentratsiooni poole. See tõlgendus oleks siiski vale. Molekulid liiguvad juhuslikus suunas *eemale sealt, kus nad enne olid*. Kui $C_1 > C_2$, siis asukohast 1 lahkub neid rohkem kui lahkub asukohast 2, sest neid lihtsalt *on rohkem* asukohas 1. Difusiooni jaoks on tähtis, et molekulide üldarv vaadeldavas süsteemis ei muutu, ainult *vahetuvad erinevate molekulide asukohad*. Kui vaatleme lihtsa näitena segu kahesugustest molekulidest, siis seal, kus esimest sorti molekule on rohkem, peab teist sorti molekule olema vähem, sest rõhk on ju konstantne. Kui kohas 1 esimest sorti molekulide arv väheneb (sest neid lahkub rohkem kui sinna saabub), siis teist sorti molekulide arv suureneb. Kohas 2 on suhted vastupidised: seal peab teist sorti molekulide arv vähenema, esimest sorti molekule peab sinna juurde tulema.

Difusiooniprotsess kirjeldab erinevate molekulide kontsentratsiooni ühtlustumist kinnises ruumis, juhul kui algseisus olid kontsentratsioonid mingil välisel põhjusel ebaühtlased. Molekulide üldarv selles ruumis ei tohi muutuda – rõhk peab olema konstantne. Kas see tähendab siis, et difusiooniga ei saagi kirjeldada pidevalt toimuvat fotosünteesi, sest CO_2 molekulid ju kaovad asukohast 2, kui selleks kohaks on fotosünteesiv rakk?

Täielikult me difusiooni hülgama siiski ei pea. Difusiooniprotsess ikkagi toimub, kuid sellele liitub *gaasi voolamine*: toimub difusioon voolavas gaasis. See, et fotosünteesi käigus CO_2 molekulid kaovad keskkonnast lehe sees, tähendab gaasirõhu langust seal, mis kutsub esile õhu üldise *voolamise* lehe sisemusse. See nähtus on aga täielikult tasakaalustatud, sest vastavalt CO_2 kadumisele eraldub peaaegu sealsamas kohas sama palju hapnikku, nii et fotosüntees ei muuda gaasi üldist rõhku lehe sees. Palju suurem on aga seesama efekt põhjustatuna vee aurumisest.

Vesi aurustub mesofülli rakkude pinnal, tõstes õhuniiskuse lehe sees küllastuse piirile. Veeaur väljub rakkudevahelisest ruumist õhulõhede kaudu välisõhku peamiselt difusiooni teel, kuid lahkunud veeauru molekulid asenduvad lehe sees pidevalt uutega, mis eralduvad vee pinnalt rakuseintel. Lehe sees rõhk veidi tõuseb, põhjustades niiske õhu väljavoolu. Süsihappegaas difundeerub lehe sisse vastu voolavas gaasis, mis vähendab difusiooni tegelikku kiirust. See efekt oleks suur, kui temperatuur tõuseks sedavõrd, et veeaur moodustaks juba suure osa õhus olevatest molekulidest – peaaegu võimatu on näiteks hapniku difusioon vastu keeva teekannu tilast välja voolavat veeauru: keeva teekannu

sees hapnikku ju ei ole. Temperatuuril alla 30 °C on vastuvoolu põhjustavate veemolekulide osa siiski vaid mõne protsendi piires, mida tuleb arvestada ainult väga täpsetes uuringutes (lähendusvalemit vt joonis 6.4). Siin jätame need detailid kõrvale, piirdudes vaid mõistmisega, et *keemilistes reaktsioonides, kus molekulide üldarv muutub, toimub difusiooni kõrval vähesel määral ka keskkonna voolamine.*

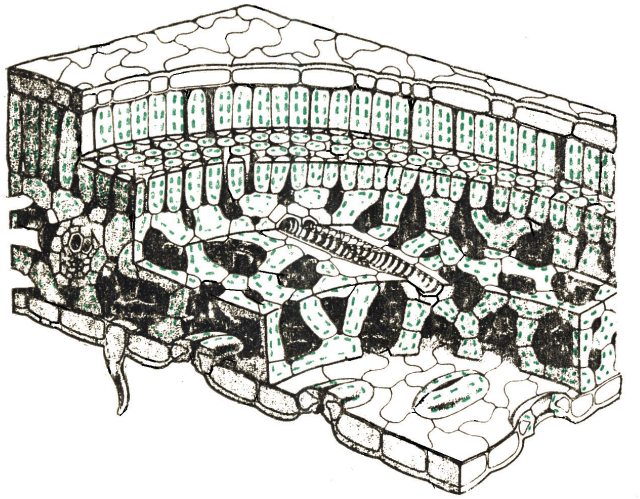


Joonis 6.4. Veeauru küllastav rõhk, mb, sõltuvalt aurava pinna temperatuurist t°C, arvutatud lähendusvalemist $W_s = \left(1{,}90944 - 0{,}003478 \cdot t + \frac{19{,}2744t}{253{,}1 + 7}\right)$. Tuletame meelde, et normaalne õhurõhk on 1013 mb.

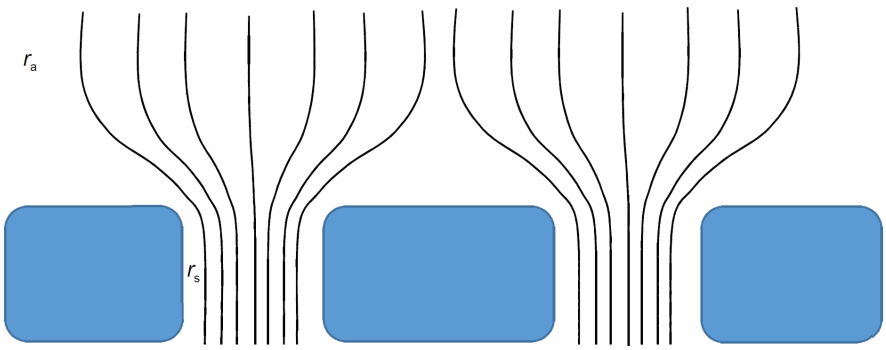
Rakendades valemit 6.1 taimelehele, oleme tavaliselt huvitatud fotosünteesi kiirusest lehe pinnaühiku kohta. See toob aga sisse hulga lehe anatoomiaga seotud probleeme, sest lehe pinnal suurusega 1 m^2 ei toimu difusioon kaugeltki mitte homogeenses gaasikeskkonnas valemis 6.1 tähistatud difusioonikonstandiga D. Gaasid saavad difundeeruda õhust lehte (ja ka vastassuunas) vaid läbi õhulõhede, mille poori mõõtmed on mikromeetrites. Kuigi õhulõhede arv on suur, moodustavad nende poorid vaid umbes protsendi suuruse osa lehe pinnast. Raskendatud on difusioon ka rakkudevahelises ruumis (joonis 6.5 ja tabel 6.1).

Seetõttu osutub vajalikuks sisse tuua tegur, mis näitab, kui väike on tegelikult see osa lehepinnast, mille moodustavad õhulõhede poorid ehk õhupilud – see oleks samaväärne vastavalt vähendatud difusioonikonstandi D' kasutamisega valemis 6.1.

Pilt läheb aga veelgi keerulisemaks. Nii nagu jõujoonte abil kujutlesime elektri- ja gravitatsioonivälja, võime sarnaselt kujutleda ka difusiooni – joonte abil, mis illustreerivad molekulide keskmist liikumist. Joonte tihedus näitab nüüd nn *difusioonitakistust*: kui difusioonivoog läbib laiemat kanalit, näitab joonte hõredus väiksemat takistust, kui seesama voog läbib kitsamat kohta, näitavad tihedalt kõrvuti painevad jooned suuremat takistust. Vabas õhus on alati tuul ja turbulents, mis kõik gaasid ühtlaselt segi segab. Lehele lähenedes turbulents vaibub ja pinna lähedal tekib õhuke, taimelehtede tüüpilise suuruse juures mõne millimeetri paksune vaikse õhu kiht, milles gaaside edasikandumine toimub ikkagi difusiooni teel. Seda osa difusiooniteest nimetatakse *pinnalähedaseks kihiks* ja difusioonitakistuse vastavat komponenti tähistatakse tavaliselt r_a (joonis 6.6).



Joonis 6.5. Kaheidulehelise taime lehe ristlõige. Gaasid difundeeruvad lehe sisse ja sealt välja õhulõhede kaudu, mille pooride pindala moodustab vaid protsendi murdosa lehe pindalast (neerukujulised moodustised alumisel epidermil). Lehe sisemus on poorne, mesofülli rakkude vahele jääb umbes 30% õhuruumi (tumedam ala). Ka seal on difusioon takistatud, kuigi palju vähem kui õhulõhedes.



Joonis 6.6. Difusioonitee kujutamine joontena. Lehepinna lähedal on vaikse õhu kiht, milles difusioon toimub vabalt kogu pindala ulatuses; ruumi on palju, difusioonijooned paiknevad hõredalt ja pinnalähedase õhukihi difusioonitakistus r_a on väike. Õhulõhedesse sisenedes jääb ruumi vähemaks, difusioonijooned tihenevad ja takistus suureneb. Õhulõhe pooris on päris kitsas, difusioonijooned paiknevad tihedalt ja õhulõhede difusioonitakistus r_s on suur. Joonisel on näitamata, et olles lehte sisse jõudnud, avardub difusioonitee jällegi.

Edasine difusioonitee läbib õhulõhede poore, aga enne seda peab molekul juhuslikult sattuma väga väikese ava suudmesse. See osa difusioonist on teoreetiliselt üsna keeruline, sest toimub pidevalt väheneva efektiivse ristlõikega (just nimelt „efektiivse", sest füüsiliselt niisuguseid lehtreid ei ole). Olles aga õnnelikult sattunud õhupilusse, on edasipääs üsna ühtlase ristlõikega, nii et õhulõhe kanalit võib vaadelda silindrina pikkusega l_s ja ristlõikepindalaga s_s (täpsemalt vaadates on õhulõhe ristlõike profiil siiski üsna muutlik). Õhupilu sisemises otsas difusiooniruum jällegi laieneb, nii et ligilähedaselt võib selle takistust lugeda võrdseks sellesama „otsatakistusega", mis tuli läbida õhupilusse sisenedes, kuigi mesofüllirakkude seinad on nüüd juba üsna lähedal. Edasi liikudes difundeeruvad CO_2 molekulid kiiresti laiali rakkudevahelises õhuruumis, mida on umbes kolmandik lehe siseruumalast epidermiste vahel (joonis 6.5). Üheidulehelistel taimedel on õhulõhed tavaliselt lehe mõlemal küljel, kaheidulehelistel võib neid ülemisel küljel olla vähem kui alumisel või sageli üldse mitte (tabel 6.1). Difusioon rakkudevahelises gaasiruumis kindlustab CO_2 jõudmise kõigi fotosünteesivate rakkudeni.

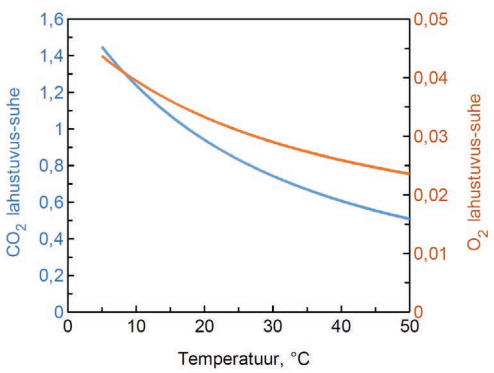
Tabel 6.1. Meie taimede õhulõhede anatoomilised parameetrid.

Liik	***n***	**2*a***	**2*b***	***l***	***s*%**
Harilik varsakabi	4200 / 2200	36 / 32	10 / 8	13 / 14	1,2
Harilik sinilill	3800 / 430	38 / –	13 / –	17 / –	1,4
Püsik-seljarohi	4000 / 0	17 / 0	5 / 0	11 / 0	0,27
Harilik naat	6600 / 0	18 / 0	4 / 0	11 / 0	0,37
Peetrileht	10600 / 6900	19 / 25	10 / 8	12 / 13	1,6
Arukask	3800 / 0	31 / 0	10 / 0	10 / 0	0,93
Sirel	17000 / 0	15 / 0	6 / 0	10 / 0	1,2
Imekannike	5700 / 530	–	–	–	–
Nõgeselehine kellukas	12500 /0	16 / 0	6 / 0	8 / 0	0,94
Harilik nurmenukk	8800 / 480	15 / –	3 / –	7 / 7	0,63
Karulauk	5000 / 0	26 / 0	9 / 0	15 / 0	0,92
Kirju liilia	3500 / 0	52 / 0	18 / 0	16 / 0	2,6
Harilik kuutõverohi	4900 / 0	13 / 0	2 / 0	13 / 0	0,1
Harilik maikelluke	3300 / 2400	26 / 30	8 / 7	19 / 19	0,54
Suur käopõll	2300 / 0	48 / 0	24 / 0	18 / 0	2,1

n – õhulõhede arv 1 cm^2 kohta; 2*a* – õhupilu ristlõike pikkus, µm; 2*b* – õhupilu ristlõike laius, µm; *l* – õhupilu toru pikkus (epidermi paksus), µm; s% – õhuavade suhteline pindala alumisel epidermil. Kaldjoonega on eraldatud (suurus alumisel epidermil) / (suurus ülemisel epidermil).

Taimerakkude eripära on selles, et nad on ümbritsetud rakukestaga (ehk rakuseinaga), mis peab hoidma rakku lõhkemast tugeva sisemise osmootse rõhu all (joonis 5.9). Nagu eespool märgitud, võib taimerakke kujutleda täispuhutud paberkotikestena, millest kokku pandud struktuurid püsivad vaid seni, kuni püsib sisemine rõhk ehk *turgor*. Turgoris taimeleht närbub niipea, kui rõhk kaob. Rakusein on leherakkudel küll väga õhuke, kuid oma sisemuses samuti poorne struktuur tselluloosist ja pektiinist, milles kiudude vahed on täidetud veega – õigemini lahja toitainelahusega, mis imbub *ksüleemitorude* kaudu juurtest lehte ja selle mesofüllikoes täidab rakuseinad. Tänu seinte hügroskoopsusele on iga rakk ümbritsetud veega, mis on juurtest sinna imbunud. Aga siin tuleb mängu veel üks oluline tingimus: rakuseinte sisemus peab küll olema hügroskoopne, kuid nende välispind ei tohi olla märgav, sest vastasel juhul täidaks kapillaarvesi mitte ainult seinad, vaid ka rakkudevahelise ruumi, eriti olukorras, kus vesi on hästi kättesaadav. Nii nagu epidermi välispind on kaetud kutiikulaga, niisamuti peab ka mesofüllirakkude pind olema kaetud vett hülgava vahakihiga, milles on peened poorid vee auramiseks ja gaaside difusiooniks. Nende pooride kaudu, aga võimalik, et ka otse läbi õhukese vahakihi, toimubki süsihappegaasi sisenemine rakku.

Rakkudevahelises õhuruumis difundeerudes põrkuvad süsihappegaasi molekulid vastu rakuseintes oleva vee gaasile avatud pinda. Kas see on elastne tagasipõrge või mitte, sõltub van der Waalsi jõududest vee ja gaasi molekulide vahel. Süsihappegaasi puhul on need jõud suhteliselt tugevad, nii et migrant-molekul võetakse vastu, tehes talle suhteliselt lahkesti ruumi vee molekulide vahele. Seda nähtust nimetatakse *lahustumiseks*. Ainult temperatuuri juures 17 °C on vee sees ja vee kohal gaasis CO_2 kontsentratsioon ühesugune – *lahustuvuse Henry suhe* on väärtusel üks. Temperatuuri tõustes gaaside lahustuvus üldiselt väheneb (joonis 6.7). Hapniku lahustuvus vees on palju väiksem kui süsihappegaasil, näiteks 20 °C juures on hapniku lahustuvussuhe 3,3%, aga langeb kehatemperatuuril 37 °C 2,7%-ni.



Joonis 6.7. Süsihappegaasi ja hapniku lahustuvussuhe (Henry koefitsient) – molaarsus (mol l^{-1}) vees suhtena molaarsusesse gaasis. Graafikud on arvutatud lähendusvalemitest

$$B_C = \exp\left(\frac{401{,}0}{105{,}7+t_1} - 3{,}252\right) \text{ ja}$$

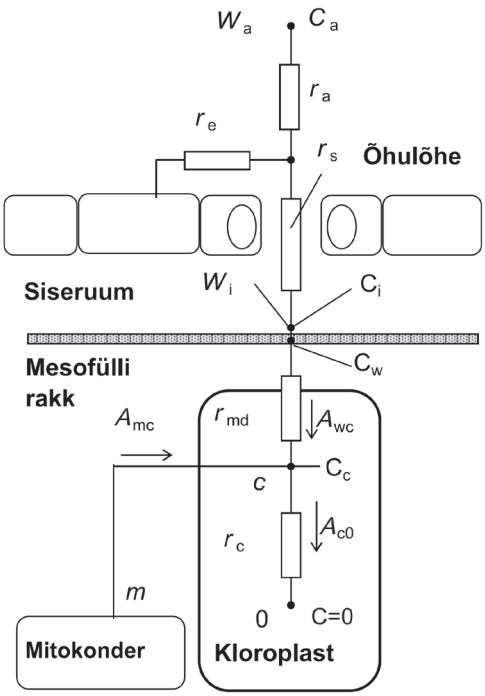
$$B_O = \exp\left(\frac{131{,}2}{72{,}9+t_1} - 4{,}815\right).$$

Seoses lahustumisega üleminekul vette toimub gaasi kontsentratsioonis järsk

hüpe. Edasine difusioon toimub uuel, lahustuvuse määratud kontsentratsioonil, mis tugevasti sõltub temperatuurist. Molekuli edasikandumine on nüüd aga umbes kümme tuhat korda aeglasem kui see oli gaasikeskkonnas. Taimede evolutsioonis on anatoomiliselt otstarbekohane olnud viia teekond vedelikus nii lühikeseks kui vähegi võimalik, suurendades samal ajal selle ristlõike pindala. Sellele vastavalt on taimerakkudes kloroplastid surutud tihedalt raku seina vastu, mille tulemusena keskmine kaugus gaasipiirist kuni süsihappegaasi siduva ensüümini on ainult umbes 1 µm.

Süsihappegaasi ülekannet lihtsustab ka see, et iga lehe cm^2 all on poorselt paigutatud umbes 5–10 cm^2 rakupinda, millest suurem osa on seestpoolt kloroplastidega kaetud. Võttes näiteks tingimuse, et gaasifaasis ja vedelikufaasis oleks difusioonitakistus võrdne, saame järgmise hinnangu: 1 cm^2 lehe välispinna all olev rakusisene difusioonitee, mis on 1 µm pikk ja 10 cm^2 pindalaga (maksimumhinnang), omab sedasama takistust, mis 10 µm pikk ja 0,01 cm^2 ristlõikepidalaga difusioonitee gaasis – kuigi gaasifaasis on difusioonitee kümme korda pikem ja tuhat korda kitsam kui vedelikus, on difusioonitakistused umbes võrdsed.

Nagu tabelist 6.1 näeme, on õhulõhed just parajasti seda mõõtu nagu siin hinnatud difusioonitee. Niisugust väikest osa kogupinnast nagu seda on õhulõhede poorid, on anatoomiliselt otstarbekas kasutada taimelehe gaasivahetuse reguleerimiseks – selleks on vaja reguleerida vaid suhteliselt väikese arvu erilise ehitusega õhulõhe sulgrakkude kuju. Sellepärast reguleerivadki taimed gaasivahetust õhulõhede abil, mille õhupilu suurust vähendatakse, kui vett tuleb kokku hoida, ning suurendatakse, kui valgust on palju ja vett küllaga.



Joonis 6.8. Takistuste skeem gaaside difundeerumisel välisõhu ja taimelehe mesofüllirakkude vahel. Süsihappegaasi kontsentratsioon on tähistatud *C*, veeauru kontsentratsioon *W* indeksitega a – välisõhus, i – rakkudevahelises ruumis, w – vedelikus rakkudes ja c – kloroplastis Rubisco reaktsioonitasku ümbruses. Difusioonitakistused on tähistatud *r* indeksitega a – lehe pinnalähedases õhukihis, s – õhulõhedes, md – difusioonile mesofülliraku vedelikus. Näidatud on ka takistus vee auramisele läbi kutiikula, r_e, ja süsihappegaasi vood rakkude vedelfaasis A_{wc}, Rubisco reaktsioonis A_{c0} ning mitokondriaalsest hingamisest A_{mc}.

Selle jutu võtame kokku järgmise skeemiga (joonis 6.8), kus difusioonitakistused on kujutatud kastikestena, nii nagu seda tehakse elektroonikaskeemides. See esitusviis põhineb difusiooniprotsessi sarnasusel elektrivooluga, kus elektripotentsiaalide vahet asendab kontsentratsioonide vahe ΔC ja difusioonivoog A on pöördvõrdeline takistusega r, nii nagu seda ütleb Ohmi seadus elektrivoolugi puhul:

$$A = D' \frac{C_1 - C_2}{l} = \frac{C_1 - C_2}{r}, \text{ kus } r = \frac{l}{D'}. \quad (6.2)$$

Valemis 6.2 on difusioonitakistuse r mõistesse üldistatud kõik raskelt määratavad anatoomilised parameetrid: difusioonitee ristlõike kitsenemised on kõigepealt kirjeldatud difusioonikonstandi vähendatud väärtuse D' kujul, mis pöördvõrdeliselt suurendab takistust, difusioonitee pikkus aga suurendab takistust võrdeliselt. Selle mõttekus selgub siis, kui hakkame võrdlema CO_2 neeldumise ja vee auramise kiirust. Kui difusioonikonstant anda ühikutes $m^2\ s^{-1}$ ja difusiooni tee pikkus vastavalt m, tuleb difusioonitakistuse ühikuks $s\ m^{-1}$; kui kontsentratsioon on antud mooli m^{-3}, siis voo tihedus esitub ühikutes mooli $m^{-2}\ s^{-1}$. Arvuliselt mugavam on aga anda difusioonikonstant $cm^2\ s^{-1}$ ja teepikkus cm, et takistuse ühik oleks $s\ cm^{-1}$. Andes kontsentratsioonid nmol cm^{-3}, saame voo nmol $cm^{-2}\ s^{-1}$. Sageli kasutatakse ka µmol $m^{-2}\ s^{-1}$, mis on kümme korda väiksem ühik, selles väljendatuna on mõõdetud väärtused kümme korda suuremad.

Joonise 6.8 kohaselt alustab CO_2 difusiooni välisõhust kontsentratsioonil C_a, mis tänapäeval on umbes 400 ppm ehk toatemperatuuril 16,6 µM ehk valemi 6.2 ühikus 16,6 nmol cm^{-3}. Lehte sisenedes läbib ta kõigepealt pinnalähedase vaikse õhukihi takistuse r_a, siseneb õhulõhedesse ja, läbinud nende takistuse r_s, jõuab rakkudevahelisse õhuruumi, kus CO_2 kontsentratsiooni tähistab C_i. Väike takistus on ka laialihajumisel rakkudevahelises ruumis, kuid seda ei ole eraldi välja toodud, joonisel 6.8 on see ühendatud õhulõhetakistusega. Mesofülliraku sein on kujutatud skemaatiliselt poorse kihina, mille sees olevas vees CO_2 lahustub. C_w tähistab kontsentratsiooni vees ja C_i kontsentratsiooni õhus, $C_w = B_c C_i$, kus B_c on Henry lahustuvussuhe (joonis 6.7).

Vedelikus difundeerudes läbib CO_2 suhteliselt kergesti rakumembraani ja kloroplasti membraani, sest ta lahustub lipiidses keskkonnas isegi paremini kui vees. Olles läbinud difusioonitakistuse vedelas faasis r_{md}, jõuab ta lõpuks süsihappegaasi siduva Rubisco ensüümini. Sellega on CO_2 difusiooniteekond lõppenud, ensüümi sidumistasku ümbruses on välja kujunenud CO_2 keskmine kontsentratsioon C_c fotosünteesi lähteainena. Joonisel kujutatud viimane takistus CO_2 teel, r_c ei ole olemuselt difusiooniline, vaid tähistab skemaatiliselt Rubisco karboksüülimis-reaktsiooni, sest ka seda on võimalik kujutada mingi „keemilise takistusena".

Kineetikas on hästi tuntud avaldis V_m / K_m, mis tähistab reaktsiooni kineetilise kõvera algtõusu ehk reaktsiooni

„juhtivust“(vt alajaotus 2.5.2 valem 2.8). Kineetilise kõvera algtõusu pöördväärtus $r_c = K_m(CO_2) / V_m$ oleks siis reaktsiooni „takistus“. Et see avalduks ühikus s cm^{-1}, peab K_m mõõdetama nmol cm^3 ja V_m nmol cm^2 s^{-1} (reaktsiooni kiirust mõõdame siin lehe pinnaühiku kohta!). See lähendus töötab hästi nii kaua, kui reaktsiooni kiirus on veel proportsionaalne substraadi kontsentratsiooniga. Aga tavalise õhu CO_2 kontsentratsiooni juures asjaolud just nii kujunevadki: CO_2 difusioon algab atmosfääri kontsentratsioonil 16,6 nmol cm^{-3}, langeb umbes poolele sellest väärtusest rakkudevahelises ruumis, lahustuvusega väheneb veelgi ja Rubisco reaktsioonitasku ümbruses jääb C_c allapoole ensüümi poolküllastuskontsentratsiooni – seal $C_c < K_m(CO_2) = 10$ µM = 10 nmol cm^{-3}.

Nendes difusioonitakistustes on difusioonikonstandi efektiivne väärtus *D'* väga erinev sellest, mis oleks gaasiga täidetud ühtlases ruumis. Tõeliste difusiooniteede anatoomiline mõõtmine on sedavõrd suur ja keerukas töö, et valemid 6.1 ja 6.2 ei ole praktiliselt rakendatavad fotosünteesis toimiva CO_2 voo arvutamiseks. Aga ega see pole olnudki fotosünteesi uuringute eesmärk. Selleks, et aru saada, kuidas toimib fotosünteesi keemiline aparaat, on seda vaja kineetiliselt uurida – see tähendab leida, kuidas fotosünteesi kiirus sõltub CO_2 kui lähteaine kontsentratsioonist seda siduva ensüümi reaktsioonitasku lähedal. Selleks mõõdetakse vastava aparatuuri abil voog A ja teades CO_2 kontsentratsiooni välisõhus, arvutatakse kontsentratsioon lehe sees, kõigepealt rakkudevahelises ruumis, C_i.

Valemist 6.2 leiame, et $C_2 = C_1 - rA$, või siis konkreetsemalt

$$C_i = C_a - (r_a + r_s)A \tag{6.3}$$

Nüüd arvutame lahustunud CO_2 kontsentratsiooni rakuseina vedelikus:

$$C_w = B_C C_i \text{ ja seejärel } C_c = C_w - r_{md}A. \tag{6.4}$$

Niimoodi leiame fotosünteesi lähteaine tõelise kontsentratsiooni, mis osutub palju madalamaks kui CO_2 kontsentratsioon õhus. Aga ikkagi tuleb kuidagimoodi leida ka nende valemite rakendamiseks vajalikud difusioonitakistuste väärtused!

Difusioonitakistuste leidmiseks kasutame teadmist, et transpiratsiooni käigus väljub veeaur lehest sedasama difusiooniteed mööda, mille kaudu CO_2 lehte siseneb. Mõõtes transpiratsiooni (veeauru väljumise) kiirust, saab difusioonitakistused välja arvutada. Joonisel 6.8 on tähised W_a ja W_i, mis vastavad veeauru kontsentratsioonile välisõhus ja rakkudevahelises ruumis. Transpiratsiooni kiirus on määratud veeauru kontsentratsiooni nende kahe väärtusega, W_a ja W_i, ja takistustega $r_a + r_s$ nende vahel:

$$E = \frac{W_i - W_a}{r_{wa} + r_{ws}} \tag{6.5}$$

Kui transpiratsiooni kiirus E on mõõdetud, siis selles valemis on teada kõik väärtused peale summa ($r_{wa} + r_{ws}$). Nen-

dele oleme indeksis lisanud täpsustuse, et tegu on difusioonitakistustega veeaurule. Veeauru kontsentratsioon välisõhus W_a on mõõdetav. Lehesisene veeauru kontsentratsioon W_i on aga väga lähedane küllastavale, nii et vastav veeauru rõhk on võetav jooniselt 6.4 millibaarides mb, kuid tuleb ümber arvutada molaarseks kontsentratsiooniks – nii nagu seda tehakse süsihappegaasigi puhul, teades õhu üldist molaarsust ja kõnealuse gaasi osarõhku atmosfäärirõhus. Lehe temperatuuri tuleb eraldi mõõta, sest tugevasti transpireeriva lehe temperatuur võib olla madalam kui välisõhul, samal ajal kui tugev valgus jällegi tõstab lehe temperatuuri.

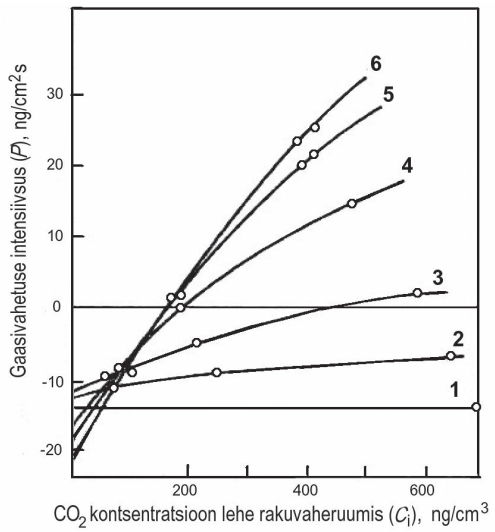
Ülal aga juba rõhutasime, et läbi niimoodi leitud takistuste difundeerub mitte CO_2 molekulmassiga 44, vaid veeaur H_2O molekulmassiga 18. Tuletame meelde, et temperatuur määrab mitte molekulide liikumise kiiruse, vaid nende kineetilise energia mv^2 / 2. Raskema molekuli liikumise kiirus on sama energia juures väiksem ruutjuurega masside suhtest – mis tähendab, et iga difusioonitakistus süsihappegaasile r_c on vastavalt suurem kui seesama takistus veeaurule r_w:

$$\frac{r_c}{r_w} = \sqrt{\frac{44}{18}} = 1{,}56 \qquad (6.6)$$

(kuigi kitsaste õhupilude jaoks kasutatakse siiski suhteväärtust $r_s / r_{ws} = 1{,}62$).

Olles arvutanud transpiratsiooni mõõtmisest difusioonitakistuse $r_{wa} + r_{ws}$ veeaurule, leitakse niimoodi seesama takistus süsihappegaasile. Teades takistust $(r_a + r_s)$ süsihappegaasile, saab valemist 6.3 leida CO_2 kontsentratsiooni C_i rakkudevahelises ruumis, olles enne mõõtnud assimilatsiooni kiiruse A. Rakuseina vedelikus lahustunud CO_2 kontsentratsioon C_w leitakse, kasutades temperatuurist sõltuvat Henry lahustuvussuhet (joonis 6.7). Difusioonitakistust rakkude vedelas faasis aga transpiratsioonist määrata ei saa, seda saab hinnata teepikkuse l ja ristlõikepindala s (5–10 cm^2 lehe cm^2 kohta, tabel 6.1) kaudu. Tavaliselt on vedela faasi difusioonitakistus siiski üsna väike võrreldes Rubisco keemilise takistusega r_c vedelikufaasis. Seetõttu saadakse ka mesofülli difusioonitakistust arvestamata jättes üsna täpsed CO_2 kontsentratsiooni väärtused Rubisco reaktsioonitasku ümbruses – just need, mis ju tegelikult määravad CO_2 assimilatsiooni kiiruse fotosünteesis. Tüüpiliselt on CO_2 kontsentratsioon Rubisco reaktsioonitasku ümbruses ainult 5 µM, kuigi välisõhus on see 16 µM.

Joonisel 6.9 on toodud koopia esimestest niisugustest mõõtmistest, kus CO_2 kontsentratsioon arvutati rakkudevahelises ruumis, C_i, kuid tol ajal esitati veel nanogrammides cm^3 kohta, millest ümber arvutatuna vastaks väärtusele 200 ng cm^{-3} molaarne kontsentratsioon 4,5 µmol liitris. Joonisel märgitud katsepunktid tähistavad kontsentratsiooni rakkudevahelises ruumis, C_i, mõõdetuna kolme erineva välisõhu kontsentratsiooni, C_a juures igal joonega ühendatud kõveral. Erinevad kõverad tekkisid aga mõõtmistest erineval valguse intensiivsusel, kus tähis 1 vastab pimedusele ja edasi tõusvalt kuni tugeva päevavalguseni kõveral 6.



Joonis 6.9. Esimesed mõõtmised, kus fotosünteesi kiirus esitati sõltuvana süsihappegaasi kontsentratsioonist rakkudevahelises ruumis C_i. Kõver 6 mõõdeti valgustugevusel, mis vastas päikesevalgusele, teiste kõverate puhul kasutati järjest nõrgemat valguse intensiivsust kuni pimeduseni kõvera 1 puhul. Abstsissteljel on süsihappegaasi kontsentratsioon lehe sees rakkudevahelises ruumis, ng cm^{-3}, ordinaatteljel CO_2 assimilatsiooni kiirus, ng cm^{-2} s^{-1}.

Kõige madalama C_i väärtusega punktid arvutati siis, kui välisõhu CO_2 kontsentratsioon viidi kiiresti nulli. Et sel juhul süsihappegaas eraldus lehe sees, jäid C_i väärtused positiivseks: kontsentratsioon lehe sees pidi tõusma, et hingamisel eralduv CO_2 lehest väljuks. Kui niisuguseid mõõtmisi korrati erineva hapniku kontsentratsiooni juures, siis CO_2 eraldumine hingamisest suurenes, põhjustades „kompensatsioonipunkti" tõusu – viimane on CO_2 kontsentratsioon, mille juures võrdsustuvad hingamisest eralduva ja fotosünteesis seotava CO_2 vood. Seega, kui hingamise kiirus suureneb, peab kompensatsioonipunktis CO_2 kontsentratsioon tõusma, et Rubisco ensüüm suudaks kogu eralduva CO_2 uuesti assimileerida. Niimoodi tuvastati CO_2 eraldumisel eriline komponent, mis vastavalt selle sõltuvusele valgusest ja hapniku kontsentratsioonist sai nimeks *fotorespiratsioon* ehk *valgushingamine*.

Selgus, et fotosünteesi ja fotorespiratsiooni kiirus on tihedas seoses CO_2 ja O_2 kontsentratsioonide suhtega Rubisco reaktsioonitaskus. Nende kahe protsessi kineetiline vahekord oli just niisugune, nagu CO_2 ja O_2 konkureeriksid ühele ja samale aktseptorile, milleks on ribuloos-1,5-bisfosfaat, RuBP. See oli esimene katseline tõestus, mis näitas, et RuBP *karboksülaas peab ühtlasi olema ka oksügenaas* – ensüüm, mis seob nii CO_2 kui ka O_2 RuBP külge. Kui konkurentsis juhtub edu olema O_2 molekulil, siis viiesüsinikulisest (5C) aktseptorist (RuBP) ei teki mitte kaks 3C produkti (2 fosfoglütseerhapet, PGA), vaid PGA + 2C hape, fosfoglükolaat. Viimase edasise metabolismi käigus eraldubki CO_2 reaktsioonis 2C + 2C → 3C + CO_2. Allpool tutvume fotosünteetilise CO_2 sidumise ja fotorespiratoorse CO_2 eraldumise mehhanismiga põhjalikumalt.

6.4. Kromatograafia põhimõte

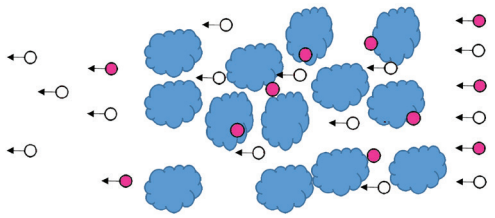
Süsihappegaasi assimilatsiooni biokeemiline mehhanism sai selgeks tänu kromatograafia ja isotoopse märketehnika arengule 1940. aastatel. Kromatograafia

on laialt kasutatav tehnika ainete eraldamiseks nende segudest biokeemiliste reaktsioonide uurimisel. Kuigi selle tehnika rakendusi on erinevate nimede all tuntud kümneid, on nende põhimõte ühesugune. Kujutlegem, et kui Tartust Tallinna marsib sõjaväeosa, siis pärast 40-tunnilist marssi jõuavad kõik sõdurid korraga kohale, sest joogi- ja puhkepausid olid määratud kõigile ühtemoodi. Kui sama tee peaks läbima lõbusad jalgsimatkajad, siis mõned mehed astuksid sisse paari kõrtsi, mõned aga peatuksid igas kõrtsis. Tallinna saabumise aja järgi saaks otsustada, kes neist on vähem või rohkem joogilembesed.



Kromatograafia põhimõte on seesama. Mingi välise jõuga, näiteks lahusti vooluga koos, pannakse hulk erinevaid molekule liikuma läbi poorse keskkonna, mille tahke materjal on erineval määral atraktiivne erinevate molekulide suhtes. Kui näiteks tahkes materjalis on palju pisipoore, millesse molekulid võivad sisse difundeeruda, siis väiksema mõõduga molekulid veedavad poorides ringi hulkudes kauem aega, jäädes üldisest voolust kaugemale maha. Kui aga tahkes materjalis on eksponeeritud ioonrühmad, siis nende vastu hakkavad huvi tundma lahuses liikuvad vastasmärgilised ioonid. Sellisel juhul jagunevad molekulid rühmadesse nende ioonse laengu järgi. Niimoodi töötavad kolonnkromatograafid, milles läbi poorse tahke materjaliga täidetud toru voolutatakse uuritavat segu, aga teises otsas registreeritakse vähem või rohkem hilinevate molekulide arv (joonis 6.10).

Lihtsaim niisugustest on paberkromatograafia, kus lahust ei pumbatagi, vaid vedelik imbub iseenesest tänu paberi märgavusele. Tselluloosi kiudude suhtes afiinsemad (tugevamate van der Waalsi jõududega) molekulid jäävad imbuvast frondist kaugemale maha. Just paberkromatograafiat kasutasidki USA biokeemiku Melvin Calvini (1911–1997, Nobeli auhind 1951) töörühma liikmed eesotsas Andrew Bensoni (1917–2015)



Joonis 6.10. Kromatograafia põhimõte. Läbi suurematest polümeersetest molekulidest koosneva poorse keskkonna (sinised pilvekesed) voolutatakse tundmatute ainete segu lahust (valged ja lillad mummud, liikumine näidatud noolega). Tahkest pilvekesest möödudes „kleepuvad" mõned molekulid kauemaks (lillad), mõned lühemaks ajaks polümeeri külge (noolteta kerakesed). Erinevad molekulid väljuvad kolonnist erineva hilinemisega.



Paberkromatograafia.

ja James Basshamiga (1922–2012), et üksteisest lahutada erinevad ained, mis tekivad pärast CO_2 sidumist fotosünteesis. Tänapäeval on laialt levinud ka elektroforees, milles molekule liigutav jõud on elektriline: siin lahus ei voola, vaid ioonsed molekulid sunnitakse liikuma elektrivälja jõul läbi geeli, mille polümeersed molekulid moodustavad liikujate jaoks erineva afiinsusega takistusi.

Fotosünteesi lahtimõtestamisel mängis aga erilist rolli 1940. aastatel kättesaadavaks muutunud süsiniku radioaktiivne isotoop ^{14}C. See nõrga energiaga β-aktiivne ja täielikult *γ*-kiirguseta isotoop oli nagu bioloogide jaoks loodud, et seda laialt ja ohutult laborites kasutada. Calvini töörühm eksponeeris klorella vetika rakke $^{14}CO_2$ keskkonnas vaid sekundi jooksul, siis oodati erinev arv sekundeid, enne kui järsult peatati metabolism kas kuumutades või happekeskkonda viies. Rakkude sisu jagati kromatograafiapaberil laiali ja paber paigutati ööpäevaks vastu fotoplaati, nii et tumedates laikudes tuli nähtavale, kui palju radioaktiivset süsinikku oli nende sekundite jooksul ühte või teise ainesse kogunenud. Kahjuks ei õnnestunud erinevaid vaheprodukte kindlasse ajalisse järgnevusse seada, vaid mitu ainet muutus radioaktiivseks samaaegselt lausa mõne sekundi jooksul. Nobeli auhinda väärt võte oli aga mitut C aatomit sisaldavate keerukate ühendite lagundamine, nii et osutus võimalikuks ajaliselt jälgida, missuguse aine mitmendasse C positsiooni on värskelt assimileeritud ^{14}C juba jõudnud. Niimoodi sai võimalikuks kokku seada fotosünteetiline süsiniku assimilatsioonitsükkel kogu tema keerukuses.

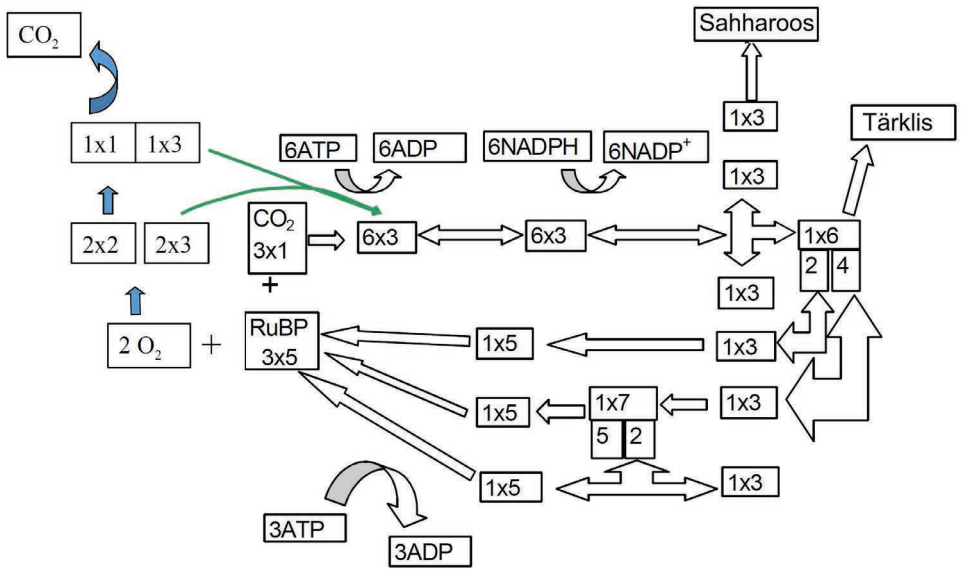
6.5. Süsiniku fotosünteetiline taandamine

Lõigus 5.2 vaatlesime õpikuvalemeid, mille abil fotosünteesi kujutatakse kui CO_2 taandamist nelja elektroniga, mis pärinevad kahelt lagundatud vee molekulilt. Niimoodi kirjutatud bilanss näitas, nagu peaks taandatud CO_2- ühikute glükoosiks polümeriseerumisel kaks elektroni uuesti eralduma vee koosseisus: iga assimileeritud CO_2 kohta lagundati kaks vee molekuli, kuid glükoosi moodustumisel eraldus üks neist keskkonda tagasi. Selles peatükis aga näeme, et ka see tõlgendus ei olnud täpne, sest ühesüsinikulist ühendit tegelikult ei taandatagi, vaid taandamisele tuleb otsekohe 3C ühend.

Fotosünteetilise assimilatsiooni sügavam biokeemiline mõte seisneb selles, et süsihappegaasi neljaelektroniline taandamine jagatakse kaheks kaheelektroniliseks taandamiseks. Kõigepealt seotakse CO_2 viiesüsinikulise (5C) aktseptoriga, mille süsinikud on taandunud süsivesiku tasemele. Tekkinud 6C vaheühend laguneb otsekohe kaheks ühesuguseks 3C ühendiks niimoodi, et see pool, millega CO_2 ei liitunud, oksüdeerub kahe elektroni võrra, mis kanduvad üle vastset süsinikku sisaldavale poolele, redutseerides selle. Mõlemad kahe elektroni puudujäägiga 3C ühendid taandatakse süsivesiku tasemele hiljem toimuvas taandamisreaktsioonis, mille käigus kummalegi kanduvad kaks elektroni üle NADPH molekulilt. Niisuguse reaktsiooni suurim probleem oli selles, kuidas saada tekkinud 3C produktidest tagasi 5C aktseptor, et tsüklit pidevalt käigus hoida. Järgnevas vaatlemegi ühendite süsinikskeleti ümberkujunemist taandamistsüklit läbides, jättes esialgu kõrvale ainete nimed ja täpsema struktuuri.

Fotosünteesi süsinikumetabolism Calvini-Bensoni tsüklis algab CO_2 sidumisega viiesüsinikulisele (5C) aktseptormolekulile (joonis 6.11). CO_2 aktseptor ribuloos-1,5-bisfosfaat (RuBP) on kahes äärmises positsioonis fosforüülitud suhkur, mistõttu sellest edaspidi tekkivad vaheproduktid kannavad vähemalt ühte fosfaati. Tsükli stöhhiomeetria jookseb tasakaalu alles siis, kui on toimunud kolm CO_2 sidumise akti, seetõttu on RuBP karboksüülimise reaktsiooni sisenevate C aatomite arvuks kirjutatud 3x5. Moodustuv 6C bisfosfaat on aga ebastabiilne, lagunedes otsekohe kaheks 3C produktiks. Kolme RuBP karboksüülimise tulemusena saame niisiis 6x3 ehk kuus kolmesüsinikulist fosfoglütseerhappe 3-PGA molekuli, igaüks kandmas ühte fosfaati (tsükli vaheproduktide struktuuriga tutvume järgmises alajaotuses).

Niisuguse struktuurse ümberkujundamise tulemusena ei kanta neli elektroni üle mitte ühele 6C molekulile, vaid järgnevas taandamisprotsessis jagunevad need kahekaupa kummalegi 3-PGA molekulile. Aga isegi sel viisil ei kujune protsess lihtsaks, sest reaktsiooni tasakaal oleks tugevasti selle vastu, et elektronid kanduvad NADPH-lt üle 3-PGA-le. Selleks, et elektronid siiski üle viia, tuleb kaasata ATP, millelt kantakse üle fosfaatrühm, moodustamaks bisfosfoglütse-



Joonis 6.11. CO_2 taandamise pentoosfosfaattsükli põhimõtteskeem. Tähised: 6x3 tähendab kuus kolmesüsinikulist, 1x6 on üks kuuesüsinikuline. Tsükkel algab 3 CO_2 sidumisega 3 RuBP-le. O_2 sidumine RuBP-le alustab fotohingamise glükolaadi tsükli.

raadi 1,3-BPGA. Nüüd järgnev kahe elektroni ülekanne NADPH-lt paardub ühe fosfaadi samaaegse eemaldumisega, tänu millele on reaktsiooni saadus glütseeraldehüüd-3-fosfaat (GAP) mõistlikus tasakaalusuhtes lähteaine 3-PGA-ga. Niimoodi saadud *kuus kolmesüsinikulist aldehüüd-fosfaati* (6x3) *ongi kloroplastis toimuva CO_2 taandamise produktiks*. Reaktsioonide jada alustasime 3 × 5 = 15 C-ga, millele liites 3 CO_2 oleme saanud 6 × 3 = 18 C aatomit 3C gruppides.

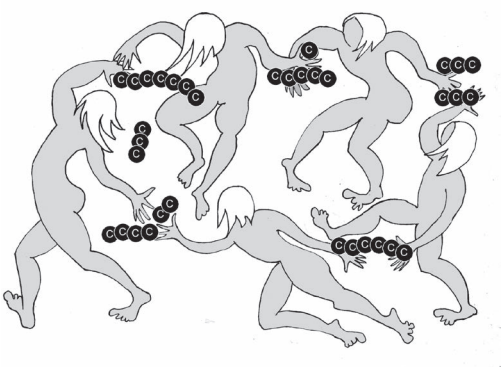
Selleks aga, et kogu tsükkel stabiilselt korduks, tuleb saadud kuuest aldehüüdfosfaadist üks produktina eemaldada, viis aga ümber struktureerida kolmeks ribuloos-1,5-bisfosfaadiks. Matemaatiliselt on see küll lihtne, sest pole vaja tõestada et 5 × 3 = 3 × 5, aga süsinikühendite struktuuris seda ümberkorraldust teostada ei ole kerge. Pearolli mängib siin ensüüm *transketolaas*, mis on võimeline pikema C-ahela otsast lõikama 2C ketorühma ja liitma selle teisele süsinikahelale. Tingimuseks on aga, et jääk ei oleks väiksem kui 4C. See tähendab, et 3C küljest seda ülekannet teha ei saa, vaid enne tuleb kaks 3C elementi ühendada 6C pikkuseks.

Süsihappegaasi aktseptori RuBP *regeneratsioonifaas* tsüklis algabki kahe 3C ühendamisega *aldolaasi ensüümi* abil, saades 6C ühendi fruktoos-1,6-bisfosfaadi. Reaktsiooni tasakaalu nihutamiseks saaduse suunas, aga ka selleks, et fosforüülimata ketorühm transketolaasile kättesaadavaks muuta, defosforüülitakse fruktoos-1,6-bisfosfaat otsekohe vastava *bisfosfataasi* toimel. Nüüd on võimalik

fruktoos-6-fosfaadilt lõigata 2C rühm ja kanda see üle ühele 3C aldehüüd-fosfaadile, saades kätte esimese 5C monofosfaadi. Fruktoos-6-fosfaadist järelejäänud *erütroos*-4-*fosfaadist* ketorühma lõigata aga enam ei anna, sellepärast peab jällegi enne teostama sünteesi, liites aldolaasi abil 4C erütroosfosfaadi ja ühe 3C aldehüüdfosfaadi kokku 7C *sedoheptuloos*-1,7-*bisfosfaadiks*. Nii nagu fruktoos-bisfosfaadigagi, tuleb ka siin üks ots fosfaadist puhastada *sedoheptuloosbisfosfataasi* abil, pärast mida on transketolaasil võimalik 2C lõik üle kanda ühele 3C aldehüüdfosfaadile. Tulemusena saame teise 5C pentoosfosfaadi, jääk 7 – 2 = 5 moodustab aga kolmanda. Niimoodi tekkinud 5C ühendid on kõik monofosfaadid, seega tuleb veel kulutada 3 ATPd, et saada kolm ribuloos-1,5-bisfosfaati, millest kogu tsükkel algas.

Niisuguse biokeemilise ringmängu tulemusena jäi saadusena üle üks 3C aldehüüd-fosfaat, mille saamiseks oksüdeeriti 6 NADPH ja defosforüüliti 9 ATP – seega kulus 2 NADPH ja 3 ATP *iga assimileeritud CO_2 kohta*. Siit tulenebki absoluutne nõue valgusreaktsioonide elektroni-prootonitranspordi ahelale, *et iga nelja* üle*kantud elektroni kohta kantaks läbi membraani nii palju prootoneid, et need suudaksid toetada vähemalt 3 ATP sünteesi*. Vähemalt kolm aga sellepärast, et Calvini-Bensoni tsükkel ei ole kloroplastis ainuke ATP kulutaja.

Tsükli produkt akumuleerub tegelikult kahel viisil. Sahharoosi sünteesiks liidetakse 3C elemendid kõigepealt 6C suhkruteks ja need kombineeruvad edasi



Biokeemiline ringmäng.

sahharoosiks – aga see *glükoneogenees* ei toimu kloroplastides, vaid 3C aldehüüdfosfaadid viiakse kloroplastist välja: glükoneogenees toimub tsütosoolis. Kui aga päevasel ajal juhtub olema sahharoosi ületootmine, siis ladestub osa produkti tärklisena kloroplastis. Tärklise süntees algab fruktoos-6-fosfaadist ja selle käigus vajatakse ATPd polümeerse ahela jätkamiseks. Kuigi see kulu on süsiniku taandamise tsükli kuludega võrreldes väike, tuleb see siiski elektronitranspordiahela poolt katta – nii nagu tuleb katta ka ATP kulu valgu sünteesiks, sest fotosünteetilise ATP sünteesi kõrval teisi arvestatava võimsusega ATP allikaid kloroplastis ei ole.

Enne veel, kui sukeldume sügavamale biokeemilistesse detailidesse, pöörame tähelepanu joonisel 6.11 vasakul asuvale osale, kus on näidatud CO_2 eraldumine. Joonisel 6.9 olid esitatud esimesed katsetulemused, mis näitasid, et samaaegselt CO_2 assimilatsiooniga toimub fotosünteesis ka CO_2 eraldumine, just nagu oleks tegemist mingi hingamisprotsessiga, mida toetab valgus – siit ka tema nimi *fotorespiratsioon* ehk *valgushingamine*.

Mõõtmised, muutes mitmesugustel valguse intensiivsustel CO_2 ja O_2 kontsentratsiooni, tekitasid mõtte, et tegemist võiks olla protsessiga, milles CO_2 ja O_2 konkureerivad ühele ja sellelesamale aktseptorile: kui edu on süsihappegaasil, siis see assimileerub nagu fotosünteesis ikka, kui aga edu juhtub olema hapnikul, siis järgneb hoopiski süsihappegaasi eraldumine.

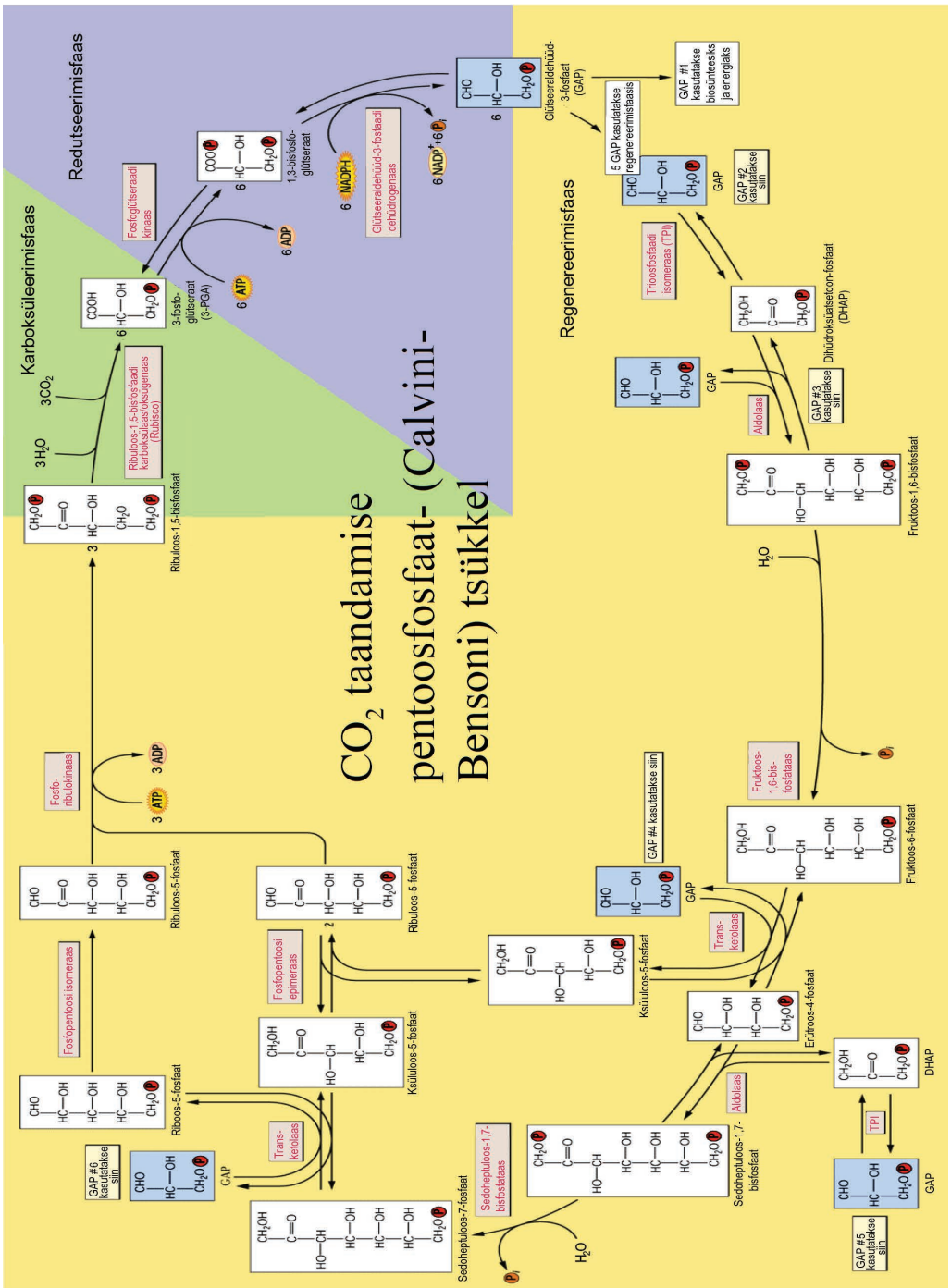
Sellest elementaarsest mõttest lähtudes on tänapäevaks avastatud terve keerukas reaktsioonide süsteem, millele paneb aluse *ribuloos*-1,5-*bisfosfaadi ja hapniku ühinemine*; sellele järgnevas metabolismis aga on paratamatu ühe süsiniku väljaheitmine CO_2 kujul. Nagu näidatud (joonis 6.11), piisab selle *glükolaaditsükli* stöhhiomeetriliseks sulgemiseks kahe RuBP reageerimisest O_2-ga. Tulemuseks ei saa olla enam 4x3C, vaid on 2x2C pluss 2x3C produktid. Need 3C fragmendid on 3-PGA nagu reaktsioonil CO_2-ga, mis sisenevad taandamise Calvini-Bensoni tsüklisse. 2C fragment on aga fosfoglükolaat, mille edasine metabolism kujuneb üpriski keeruliseks, enne kui sellest ikkagi 3C ühend PGA saab tehtud.

Lühidalt kokku võttes: liidetakse kaks 2C ühendit, kuid seejuures eraldatakse CO_2. Järelejäänud 3C kujundatakse ümber 3-PGAks ja sisestatakse taandamistsüklisse. Hapnikuga toimuva reaktsiooni kiiruskonstant on küll palju madalam kui CO_2 puhul, aga kuna O_2 kontsentratsioon õhus on kõrge, väljub selle raja kaudu süsihappegaasina kuni kolmandik assimileeritud süsinikust. Võitlus valgushingamise põhjustatud kadude vastu on olnud üks fotosünteesiteaduse tähtsamaid eesmärke viimase rohkem kui poole sajandi jooksul.

6.6. Süsiniku taandamise Calvini-Bensoni tsükkel

Eelnenu põhjal võib süsiniku taandamise tsükli jagada järgmisteks osadeks: a) RuBP karboksüülimine/oksügeneerimine, mis on küll üheainsa ensüümi ülesanne, kuid fotosünteesi kiiruse määrajana on see üks tähtsamaid; b) redutseerimisfaas – just see on tegelikult (foto)süntees, milles süsinikühend taandatakse suhkru tasemele; c) CO_2 aktseptori resüntees, mis on möödapääsmatu stabiilse fotosünteesi tagamiseks – ka ilus oma biokeemilise mehhanismi poolest; d) produkti kasutamine: need on lõppkokkuvõttes reaktsioonid, mis määravad tasakaalu taimesse fotosünteesi teel siseneva ja sealt hingamise teel väljuva süsiniku voo vahel. RuBP karboksüülimisreaktsioon koos sellele järgnevaga on struktuurvalemites esitatud joonisel 6.12.

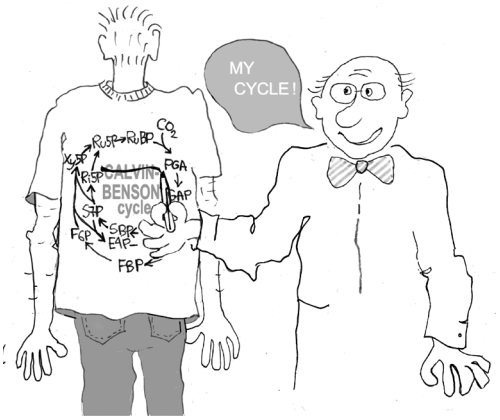
Tähelepanu võiks juhtida sellele, et aktseptori resünteesifaasis osalevad lisaks transketolaasile ka ensüümid, mis katalüüsivad molekulisiseseid struktuurseid ümberkorraldusi, näiteks *trioosfosfaadi isomeraas* viib glütseeraldehüüd-fosfaadi GAP tasakaalu dihüdroksüatsetoonfosfaadiga DHAP, sest mõlemaid neid on edasistes muundumistes vaja. Just DHAP ja GAP kondenseeruvad omavahel fruktoos-1,6-bisfosfaadiks, niisamuti DHAP kondenseerub erütroos-4-fosfaadiga



Joonis 6.12. CO_2 taandamise Calvini-Bensoni tsükkel.

sedoheptuloos-1,7-bisfosfaadiks. Kuigi transketolaasi reaktsiooni produktiks on 5C suhkrufosfaadid, ei ole need mitte ribuloos-5-fosfaadid, millest otsekohe RuBP fosforüülida saaks. *Fosfopentoosi epimeraas* viib vastava konversiooni läbi ksüluloos-5-fosfaadiga ja *fosfopentoosi isomeraas* teeb seda riboos-5-fosfaadiga. Tähtis ensüüm on *fosforibulokinaas*, mis fosforüülib esimese positsiooni süsiniku ribuloos-5-monofosfaatidel, niimoodi lõplikult regenereerides CO_2 aktseptormolekuli ribuloos-1,5-bisfosfaadi.

Nagu öeldud, fotosünteesi olemuslik osa on reduktsioonifaas. Oma ensüümijärgnevuses on see glükolüüsi oksüdatiivse osa pööre, mistõttu vaatleme selle detaile järgmises peatükis sügavamalt. Selle faasi lähteaineks on RuBP karboksüülimise tulemusena tekkiv 3-fosfoglütseerhape, mis NADPH-lt hüdriidiooni lisandudes taandub glütseeraldehüüd-3-fosfaadiks. Juba eelmises alajaotuses märkisime, et elektronide ülekanne NADPH-lt otse PGA-le on energeetiliselt võimatu, lisaenergia tuleb saada ATP-lt. Sellega tegelevad kaks ensüümi, PGA *kinaas* ja GAP *dehüdrogenaas*, moodustades superkompleksi, millest vaheprodukt 1,3-bisfosfoglütseerhape (BPGA) välja ei difundeeru, olles vedelikus peaaegu detekteerimatu. Edasine reaktsioon BPGA ja NADPH vahel on paardunud BPGA fosfaatrühma hüdrolüüsiga, milles P_i eraldumine energiseerib reaktsiooni, vähendades selle tagasipöördumise võimalust. Vaatamata sellele on kogu reaktsioon ikkagi veel hästi pöörduv. Tasakaaluolukorras



avaldub kogu reaktsiooni tasakaalukonstant kõigi saaduste ja kõigi lähteainete korrutiste suhtena järgmiselt:

$$K = \frac{GAP \cdot ADP \cdot P_i \cdot NADP}{PGA \cdot ATP \cdot NADPH},$$

millest $$\frac{GAP}{PGA} = \frac{K}{P_i} \cdot \frac{ATP \cdot NADPH}{ADP \cdot NADP},$$ (6.7)

(kaldkirjas ainenimed tähistavad nende kontsentratsioone). Nii nagu ATP sünteesigi juures, osaleb ka siin fosfaadi kontsentratsioon P_i tasakaalukonstandis.

Valem 6.7 näitab kujukalt, kuidas fotosünteesi valgusreaktsioonide energeetiline väljund ATP ja NADPH kujul osaleb CO_2 assimilatsiooni biokeemias. Mida kõrgem on ATP „assimilatoorne" ja NADPH „reduktiivne" rõhk, seda kõrgemale tõuseb süsiniku redutseeritud vormi GAP rõhk selle redutseerimata vormi PGA suhtes. Seesama tegur määrab ka glükolüüsi ja glükoneogeneesi tasakaalu heterotroofsetes rakkudes, kuigi seal ei aita valgus assimilatoorset ja reduktiivset rõhku suurendada, vaid seda reguleeritakse teisiti.

Võrrandiga 6.7 esitatud seos on ehk ka parim koht selgitamaks *substraatse fosforüülimise* olemust (vaata ka peatükki 7). Tema sisu on selles, et metabolismi käigus toimuvad ATP- ja NAD(P)H-seoselised reaktsioonid genereerivad erineva taandusastmega süsinikuühendeid, samal ajal oksüdeerides NAD(P)H ja hüdrolüüsides P_i lahti ATP küljest. Kuna kogu reaktsioonide süsteem on põhimõtteliselt pöörduv, siis *kunagi varem redutseeritud* süsinikühendite pöörduva oksüdeerumise käigus *eelnevalt hüdrolüüsunud* fosfaat P_i seondub tagasi, moodustades ATP. Sellega tahame rõhutada, et substraatne fosforüülimine on juba toimunud eluprotsesside pöördreaktsioon, mis ei saa olla uue Elu tekitajaks. Kuidas see toimub igal konkreetsel juhul, selle määrab vastava ensüümi, milleks käesoleval juhul on glütseeraldehüüd-fosfaadi dehüdrogenaas koos PGA kinaasiga, toimemehhanism. Et seesama reaktsioon töötab pöördsuunas glükolüüsil, seda tunnistab ka tema nimi „dehüdrogenaas", mis rõhutab oksüdatsioonisuunda.

Ootamatud on mõned katsetulemused, mis näitavad, nagu oleks kloroplastides NADPH/NADP suhe pimedas suurem kui ta on valguse käes. Lähtudes seosest 6.7, on see aga ootuspärane. Kui valgus kustub, jätkub fotosünteesis toodetud ATP ja NADPH hulgast vaid mõneks sekundiks, misjärel reaktsioon langeb tasakaaluseisu. Kuna pimedas ATP tarbimine jätkub nii tärklise sünteesi kui ka RuBP regeneratsiooni käigus, siis ATP tase langeb, NADPH tase peab aga vastavalt tõusma, et tasakaalusuhet konstantsena hoida. Nii tekibki pimedas olukord, kus ATP tase langeb, NADPH tase aga tõuseb äärmuseni, sest kloroplastis reduktanti enam kusagil ei kasutata. Sellesama olukorra juurde tuleme veel tagasi järgmises peatükis, selgitades, miks anaeroobses seisundis tuleb NADH eemaldada, et substraatne ATP süntees saaks jätkuda.

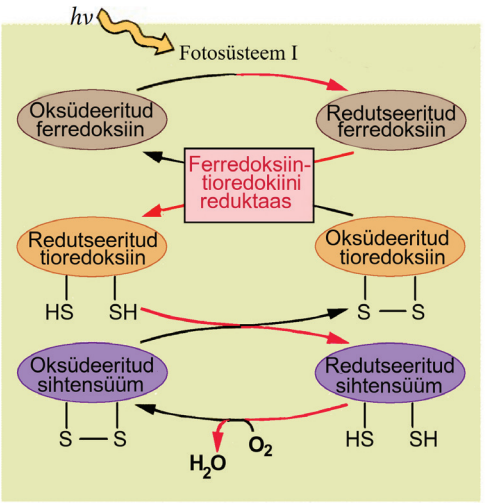
Ülalkirjeldatust on ka arusaadav, miks ülereduktsiooni vältimiseks peab pimedas välja lülitama (inhibeerima) PGA-d taandavad, RuBP-d regenereerivad ja tärklist sünteesivad rajad. Niisugune regulatsioonimehhanism on fotosünteesis tõesti olemas, kusjuures signaaliks on süsteemi reduktsioonitase. Nagu teame, on fotosüsteemis I elektronide aktseptoriks ferredoksiin – see aine on nagu logistiline dispetšer, suunates elektronid kas lämmastiku (ka väävli) taandamiseks või siis NADPH vahendusel süsiniku taandamiseks. Siitsamast saab elektrone kasutada ka väävelsidemete taandamiseks ensüümvalkudes. Üks ensüümide aktiivsuse reguleerimise levinumaid viise on nende reaktsioonitaskuid sulgeva (inaktiveeriva) S–S-*tioolsideme* katkestamine, taandades väävli *sulfhüdrüülrühmaks* SH. Taandavate elektronide ülekanne ferredoksiinilt ensüümvalkudele toimub valgulise vahendaja *tioredoksiini* kaudu, milles samuti väävlit sisaldavate aminohapete vaheline tioolsild katkestatakse, redutseerides S–S-sideme sulfhüdrüülrühmadeks SH (joonis 6.13).

Edasi kandub elektron tioredoksiinilt üle sihtensüümidele. Peamisteks redoksregulatsiooni objektideks süsiniku taan-

damise tsüklis on *fruktoosbisfosfataas*, *sedoheptuloosbisfosfataas*, *ribuloosfosfaadi kinaas* ja ka GAP-*dehüdrogenaas*. Kloroplaste valgustades need ensüümid aktiveeruvad sekundite jooksul, pimedas inaktiveerumine aga vajab minuteid ja sõltub elektroni aktseptori olemasolust, milleks võib olla hapnik otseselt, kuid elektron võib kanduda vahendajate kaudu ka tsütosooli ja sealt edasi hapnikule mitokondriaalse hingamisahela kaudu.

Oksüdatsioonifaas osutubki selles mehhanismis tasakaalu määravaks. Kui ülalkirjeldatud spontaanne redutseerumine toimub kiiremini kui ensüümide oksüdeerumine, võib NADPH/NADP suhe pimedas kerkida sedavõrd kiiresti, et see pöördreaktsiooni kaudu taandab ka ferredoksiini, blokeerides ensüümide inaktivatsiooni. Kaitsena selle vastu toimib nn malaat-süstik, mis taandab kloroplastis leiduva oksaalatsetaadi malaadiks, vahetades selle välja tsütosoolis oleva oksaalatsetaadi vastu. Niimoodi seotakse kloroplasti NADPH redokssüsteem tsütoplasmas toimiva NADH redokssüsteemiga, mida mitokondrid on võimelised oksüdeerima.

Calvini-Bensoni tsükkel on autoregeneratiivne. Joonisel 6.11 eeldasime, et iga kolme assimileeritud CO_2 kohta viiakse saadusena välja üks trioosfosfaat, sellega hoides süsinikühendite üldhulga konstantsena. Me ei rääkinud aga mehhanismist, mis tagaks selle kriitilise suhte – täpselt nii, et igast kuuest kloroplastis tekkinud trioosfosfaadist just üks eksporditakse, viis aga suunatakse RuBP regeneratsiooniks. Niisugust stöhhiomeetrilist mehhanismi tegelikult ei olegi. Regeneratsiooniks võivad minna kas või kõik trioosid (kuigi stöhhiomeetria tasakaalustub vaid kindlate, kolme ja viiega jaguvate suhete puhul, nt 5 × 3 = 3 × 5, 10 × 3 = 6 × 5, 15 × 3 = 9 × 5 jne).



Joonis 6.13. Ensüümide aktiivsuse regulatsiooni ferredoksiin-tioredoksiin mehhanism. Ensüümid aktiveeritakse fotosünteesis ferredoksiinile üle kantud elektroni jõul, mis tioredoksiini vahendusel kandub sihtensüümile, katkestades seda blokeerivad tioolsidemed. Samal ajal ensüümid inaktiveeruvad tänu sulfhüdrüülrühmade oksüdeerumisele, kui elektron kandub õhuhapnikule. Valguse käes on redutseeriv-aktiveeriv kiirus ülekaalus, pimedas aga domineerib oksüdeeriv-inaktiveeriv elektronide voog.

Tsüklit hoitakse tasakaalus, reguleerides produkti väljavedu vastavate ensüümide aktiivsust muutes. Produkti väljavedu blokeerides saab kloroplastis niimoodi kerida süsinikühendite hulga üsna kõrgele, kuid siiski ei saa tsükli vaheproduktide üldhulk ületada fosfaadi P_i hulka kloroplastis. Calvini-Bensoni tsükli vahe-

produktid on kõik fosforhappe estrid – nad on seotud kas ühe või kahe fosforhappe jäägiga. Suhkrufosfaate tekib juurde fosfaadi ülekande teel ATP-lt, tekkinud ADP-ga seotakse vaba fosfor ATP süntaasi toimel. See tähendab, et kui tekib uus suhkrufosfaat, siis kaob üks vaba P_i fosfaat.

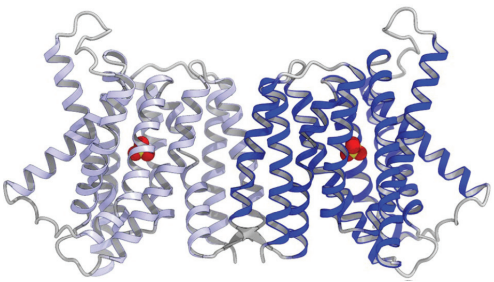
Protsessi kiirus kahaneb, kui P_i tase langeb nii madalale, et ATP süntaas hakkab fosfaadi sidumise kiirust kineetiliselt piirama. Osmoosi vaadeldes (lõik 4.10) leidsime, et just tänu sellele saabki süsiniku taandamise tsükkel olla autoregeneratiivne, sest kloroplastis osmootset rõhku põhjustavate molekulide üldarv ei muutu, kuigi fotosünteesi kiirus võib laiades piirides muutuda. Kui kloroplastis sünteesitakse tärklis, siis iga heksoosfosfaadi sellega sidumisel vabanev P_i hoiab osmootselt aktiivsete molekulide arvu ikkagi konstantsena. Osmootse ülerõhu vältimine ongi põhjus, miks varuaineid saab organismides hoida vaid polümeeride kujul – ka aminohapete tagavara saab hoida vaid varuvalkudena, ikka sellepärast et vältida tuleb osmootse rõhu tõusu.

Selsamal põhjusel, et vältida osmootset šokki, ei ole võimalik sahharoosi sünteesida ja hoida kloroplastis, vaid seda sünteesitakse tsütoplasmas, kust saab produkti otsekohe edasi transportida kasvavatesse või ladustavatesse rakkudesse. Viimastes ladustatakse see ikkagi tärklisena, näiteks talveperioodiks juurtes. Sahharoosi sünteesiks aga tuleb trioosfosfaat GAP kloroplastist tsütoplasmasse eksportida, *vahetades selle vaba fosfaadi* P_i *vastu*, sest ainul sel tingimusel ei muutu osmootselt aktiivsete molekulide arv kloroplastis.

Niisuguse vahetusreaktsiooniga saab hakkama *fosfaaditranslokaator*. Plastiidne fosfaaditranslokaator on transmembraansete heeliksitega valk, millel on kaks ligandisidumistaskut, mis asuvad mõlemad valgu struktuuris umbes membraani keskosa sügavusel (joonis 6.14). Arvatakse, et substraatide vahetusprotsess membraani poolte vahel saab toimuda valksüsteemi kiikumise käigus, mille äärmises seisus mõlemad taskud avanevad – üks kloroplasti sees, teine väljas – aga samaaegselt ja ühekorraga vaid tingimusel, et substraat on mõlemais. Sellega välditakse üheainsa fosfaatühendi läbi membraani kandumise võimalust, kindlustades pideva üks-ühele-vahetuse kahe substraadi vahel. Seejuures ei ole oluline, kas seotud on anorgaaniline fosfaat P_i, trioosfosfaat DHAP või GAP, vahetusse võib minna isegi fosfoglütseerhappe PGA^{2-} vorm. Niisugune ükskõiksus substraadi suhtes kindlustab, et kloroplastist tsütoplasmasse ja vastupidi kantakse kõige kiiremini seda substraati, mille kontsentratsioon on lähtealal kõrgeim. Sahharoosi sünteesi substraadina vahetatakse peamiselt DHAP kloroplastist P_i vastu tsütosoolist.

6.7. Ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaas-oksügenaas

Ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaasi-oksügenaasi ehk Rubiscot on nimetatud koguni universumi levinuimaks valguks,



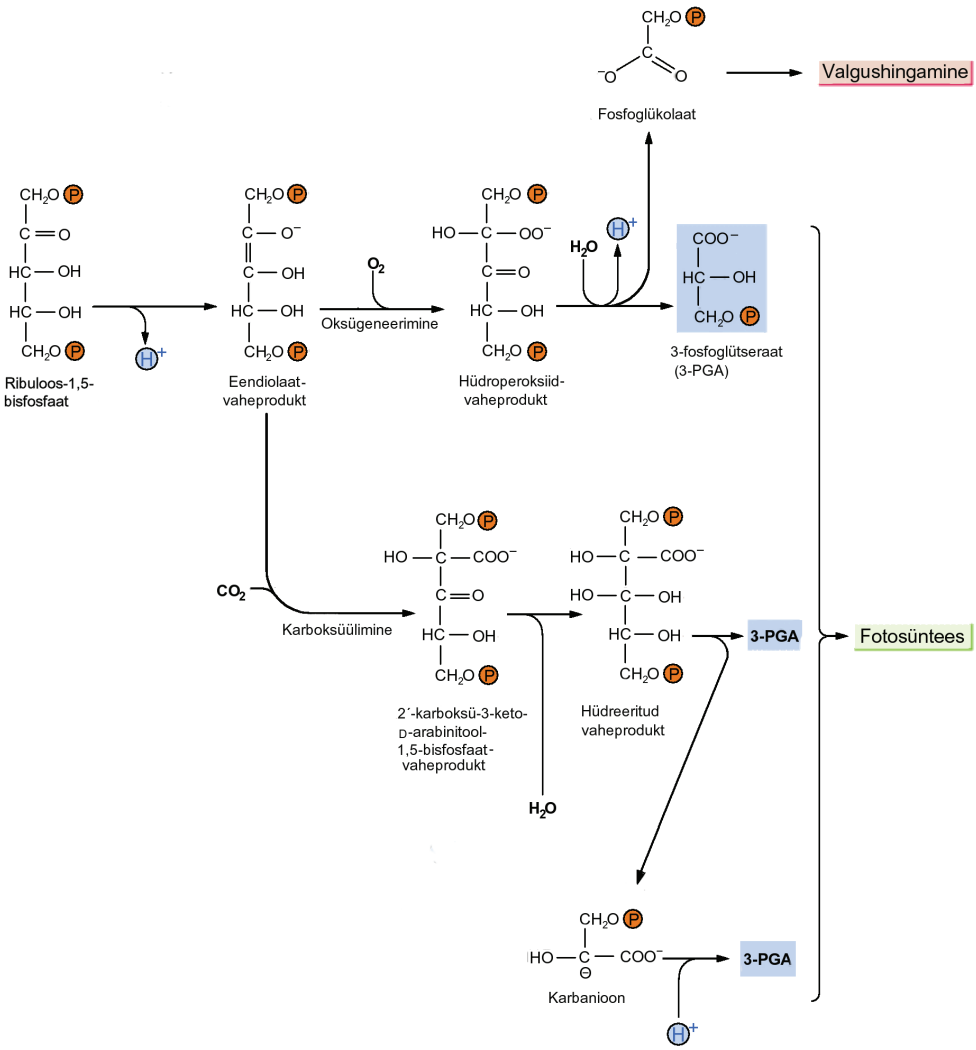
Joonis 6.14. Kloroplasti fosfaaditranslokaatori struktuur. Molekulis on kaks substraaditaskut, pildil on mõlemasse seotud P_i (punased mummud). Membraan paikneb horisontaalselt, nähtavad transmembraansed heeliksid läbivad seda. Valkstruktuuri soojusliku kiikumise käigus võib see kalduda sedavõrd, et vasakpoolne tasku satub ühele, parempoolne tasku aga teisele poole membraani ja siis jälle vastupidi. Mõlemad taskud avanevad, kui neis on substraat, vabastades ühe ühele, teise teisele poole membraani. Vahetusprotsessil on mõte, kui ühes taskus on P_i, teises aga GAP – seda olukorda aga kristalliseerida ei õnnestunud.

mida võib ehk uskuda, kuid tõestada ei ole võimalik. Tõestatult on see aga tõesti kõige levinum valk planeedil Maa: tavalistes C_3-taimedes on 20–30% lehe valgust just Rubisco ensüüm. Nii suures koguses on teda vaja sellepärast, et ta katalüüsib ühte Elu tähtsaimat reaktsiooni, olles seejuures üks aeglasemaid ensüüme üldse. Kui ensüümide ringluskiirused ulatuvad sadadesse ja tuhandetesse sekundis, siis Rubisco jõuab katalüüsida vaid mõned molekulid sekundis.

Arusaadavalt on seda ensüümi väga palju uuritud, lootuses, et ehk saaks tema töökiirust ja substraadi-spetsiifilisust kuidagi parandada. Rubisco valk (EC 4.1.1.39) puhastati välja ja uuringuid alustati juba kolmveerand sajandit tagasi (1947). Nüüdseks on kindlaks tehtud valgu struktuur ja aru saadud ootamatust reaktsioonimehhanismist, mis seob d-ribuloos-1,5-bisfosfaadiga kas CO_2 või O_2 molekuli ja lõhestab saaduse kaheks – need on kas kolmesüsinikulised fosfoglütseraadi molekulid, kui reaktsioon toimus süsihappegaasiga, või fosfoglütseraat ja fosfoglükolaat, kui substraadiks oli hapnik (joonis 6.15).

Reaktsioon algab substraadi viimisega RuBP 2,3-enediolaadi kujule, millega ühinevad siis hüdreerumata lahustunud gaasilised substraadid CO_2 või O_2 (joonis 6.15). Et viimased ensüümivalguga kovalentselt ei seondugi, siis võiks ensüümi nimetada ka RuBP enolaasiks. Enoliseerumine on reaktsiooni tähtis aste, olles üks reaktsiooni kiirust piiravaid pudelikaelu. Kuna ka karboksüülimine (selle otseses CO_2 sidumise faasis) on pöörduv, siis just 6C vaheprodukti lõhestumine on Rubisco reaktsiooni pöördumatu faas. CO_2 sidumise järel tekib 6C vaheühend, karboksüketoon *3-keto-2-karboksüarabinitool-1,5-bisfosfaat*, mis hüdreeritakse, lõhestatakse ja reprotoneeritakse, saades tulemuseks kaks 3-fosfoglütseerhappe PGA molekuli (detaile vaata alajaotusest 6.8.2). Kuigi see puudub jooniselt 6.15, on reaktsioonis suur tähtsus ka Mg^{2+}-ioonil, mis interaktsioonis aminohapetega annab reaktsioonitaskule selle vajaliku konfiguratsiooni, õigesti orienteeritult sidudes RuBP.

Karboksüülimisega konkurentset oksügeenimist loetakse vältimatuks, kuna kumbki substraat ei seondu valguga kovalentselt ja ensüümi roll on pigem



Joonis 6.15. Rubisco reaktsioon. Ribuloos-1,5-bisfosfaat RuBP pöördub enoolvormi ja molekuli keskosa avaneb substraadile. Seondub kas CO_2 või O_2. Esimesel juhul tekib kaks 3-fosfoglütseraadi 3-PGA molekuli, mis taandatakse Calvini-Bensoni tsüklis, teisel juhul 3-PGA ja 2-fosfoglükolaat 2-PG. Viimane metaboliseerub glükolaadiraja kaudu, eraldades valgushingamise CO_2.

substraadi kinnihoidmine reaktsioonipartneri lähedal. Oksügeenimise detailid ei olegi täielikult selged, sest kvantmehaaniliselt on see „keelatud" reaktsioon: enne seondumist peab looduslik *tripletne* O_2 (kaks paralleelse spinniga elektroni) pöörama ühe elektroni spinni, muutudes O_2 singletseks vormiks (nn süsteemidevaheline ristumine, ingl *intersystem crossing*), et nüüd vastupidiste spinnidega

elektronid saaksid paarduda kovalentseks sidemeks aktseptoriga. Arvatakse, et Mg^{2+} aitab selles protsessis kaasa. On teada, et erinevalt CO_2-st seondub O_2 RuBP enoolvormiga üsna pöördumatult. O_2 sidumisel (RuBP oksügeenimisel) tekib perokso-ühend, mis lõhustub PGA ja fosfoglükoolhappe PG molekulideks. Lõhustumise tulemusena jääb üks O aatom PG koosseisu, teine kaob vette.

Karboksüülimise ja oksügeenimise kiiruskonstantide suhe – see on *kineetiliste kõverate algtõusude suhe* V_m / K_m CO_2 ja O_2 jaoks – iseloomustab Rubisco spetsiifilisust ja on olenevalt organismist erinev. Mõnes anaeroobselt elutsevas fotosünteesivas bakteris võib see olla ainult 5–40 (kui hapnik katses kättesaadavaks teha), punastes vetikates aga on see suhe 180–240. Kõrgemates taimedes ja rohelistes vetikates on mõõdetud vahepealseid väärtusi 60–100. Aastakümneid kestnud jõupingutused geneetilisel teel seda suhet suurendada ei ole andnud positiivseid tulemusi: kui mõnel juhul ongi õnnestunud suhet parandada, on sellega kaasnenud mõlema V_m / K_m väärtuse (kineetilise kõvera algtõusu) langus – nii et spetsiifilisem ensüüm on olnud väiksema eriaktiivsusega. Selle nähtuse põhjus arvatakse olevat katalüüsi mehhanismi sõltumine ensüümi struktuurist.

6.8. Süsinikühendite oksüdatsiooni glükolaadirada

Selles lõigus jälgime detailsemalt, mis juhtub siis, kui ribuloos-1,6-bisfosfaadiga ühineb mitte CO_2, vaid O_2 (joonis 6.16). Seda reaktsiooni nimetatakse mitte oksüdeerimiseks, vaid *oksügeenimiseks* – sellepärast, et siin ei toimu oksüdeerimist elektronide ülekandena hapnikule, vaid O_2 molekul lihtsalt ühendatakse RuBP kooseisu. Seejärel lõheneb RuBP molekul kaheks, millest üks osa on PGA ja see siseneb Calvini-Bensoni tsüklisse, teine, kahesüsinikuline osa, aga on *fosfoglükolaat*. Kõigepealt eraldatakse sellest fosfor ja glükolaat saadetakse keerukasse metabolismi, mis nõuab molekuli liikumisi tsütoplasmas, külastamaks *peroksüsoomi* ja *mitokondrit*. Glükolaat kui nõrk orgaaniline hape on võimeline kloroplasti membraani läbima neutraalsel (dissotsieerumata) kujul, kuid viimastel andmetel kasutab see siiski vastavaid transportereid PLGG1 ja BASS6. Sisenenud (difusiooni teel) peroksüsoomi, oksüdeerub niigi kõrge oksüdatsioonitasemega glükolaat veel edasi *glüoksülaadiks*. Tekkinud *vesinikperoksiidi* lagundab *katalaas*. Pärast süsinikskeleti nii täielikku oksüdeerimist saab võimalikuks aminorühma üle kandes sünteesida aminohape *glütsiin*.

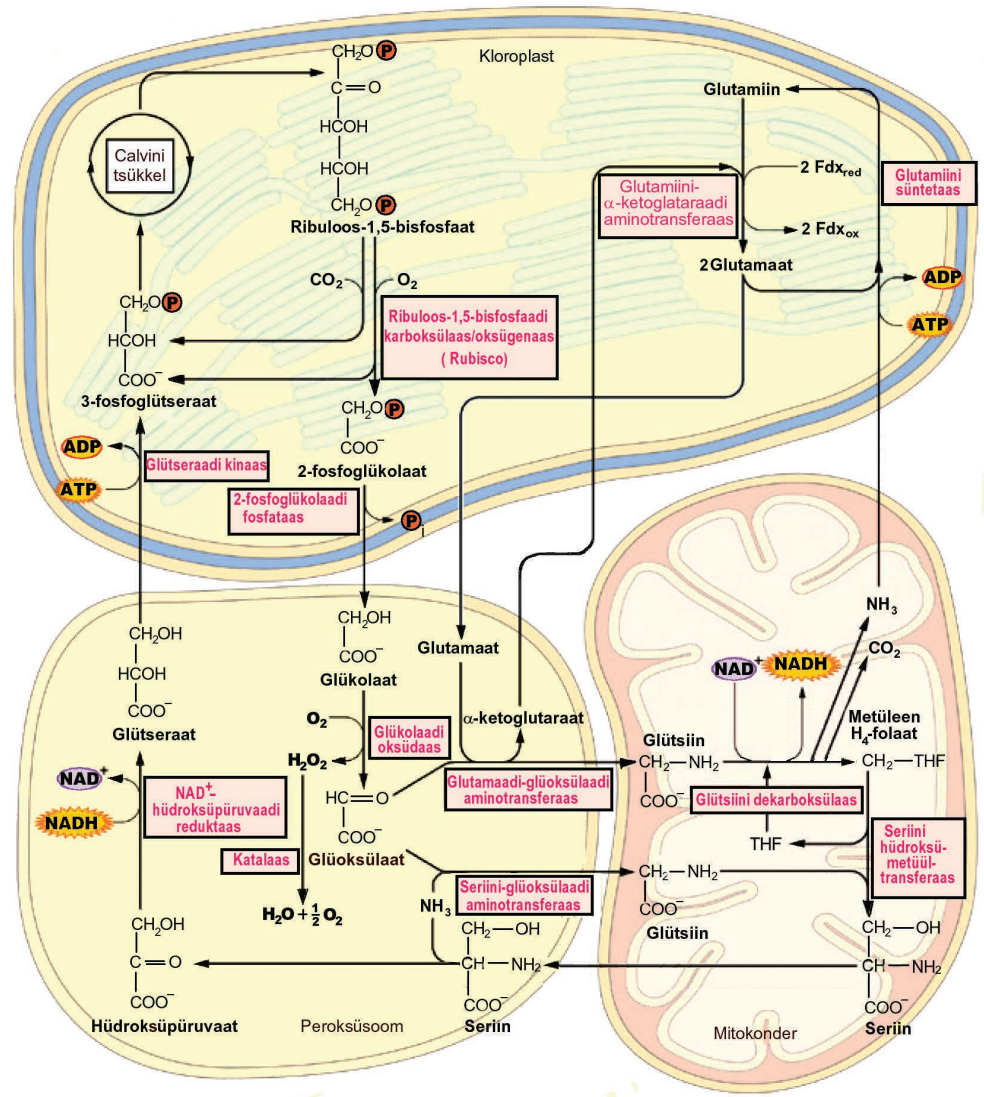
Kuna raja lõpp-produkt on ikkagi orgaaniline hape, osaleb aminorühm vaid ajutiselt, ringeldes erinevate kandjate vahel. Üks kahest glüoksülaadist saab aminorühma *glutamaadilt* pikema ringi kaudu, teine aga *seriinilt* otse *aminotransferaasi* toimel. Tekkinud kaks glütsiini sisenevad mitokondrisse, kus nad liituvad ja toimub keeruline molekulaarne ümberkorraldus. Selle käigus üks glütsiin lagundatakse, kusjuures eraldub

CO_2 ja jääk seondub *tetrahüdrofolaadiga*, kust see kantakse üle teisele glütsiinile, tekitades kolmesüsinikulise aminohappe *seriini*. Lagundatud glütsiini jääkide ärakasutamine on omaette ülesanne. Taandusjõud (vesinikud) kantakse üle NAD^+-le, eraldunud gaasiline NH_3 aga lahustub ülihästi vees, mistõttu seda on kerge kinni püüda ja *glutamaadile* suunata, kuigi selleks kulub ühe ATP energia. Viimane on üks kriitilisi astmeid, suurendades ATP kogukulu süsiniku fotosünteetilises metabolismis, juhul kui osa RuBPst reageerib hapnikuga – nii nagu see ju tegelikult on.

Glükolaadiraja lõppfaasis siseneb seriin uuesti peroksüsoomi, kus aminorühm kandub glütsiinile, tekkinud hüdroksüpüruvaat aga taandatakse NADH kulul glütseraadiks. Kui mitokondris vabanenud reduktiivjõudu ei kasutata seal ATP sünteesiks, vaid see kandub näiteks oksaalatsetaat-malaat süstikute kaudu tsütoplasmasse (peatükk 8), siis võiks glükolaadirajal reduktiivjõu bilansi lugeda nulliks. Kindlasti on aga vaja kulutada veel üks ATP selleks, et kloroplasti sisenenud glütseraat fosforüülida, enne kui see siseneb PGA taandamise ahelasse. Kokkuvõttes on RuBP oksügeenimisel tekkinud glükolaadist vabanemine energeetiliselt kulukas, tarbides kaks ATPd iga kahe RuBP oksügeenimisele järgnevas metabolismis.

Süsihappegaasi sidumisega samal ajal toimuv süsihappegaasi eraldumine vähendab fotosünteesi netosaagist mitukümmend protsenti, olles juba aastakümneid fotosünteesi uurijate tähelepanu all, sest sellest vabanemine oleks võimalus taimede saagikust tõsta (joonis 6.9). Põhimõtteliselt kõige täiuslikum oleks nihutada RuBP karboksülaasi-oksügenaasi spetsiifilisust CO_2 suunas, sellega vähendades glükolaadirajale suunduvat süsinikuvoogu. Rubisco reaktsioonimehhanismis aga ilmneb vastuolu, mille kohaselt spetsiifilisuse suurenemine CO_2 kasuks saab toimuda ainult reaktsiooni kiiruskonstandi vähenemise arvel – mida parem on reaktsiooni kiiruskonstantide suhe CO_2 kasuks, seda väiksem on kiiruskonstant ise. Kuna Rubisco on niikuinii üks kõige aeglasemaid ensüüme, ei tundu see lähenemisviis perspektiivikas (sellest lähemalt alajaotuses 6.8).

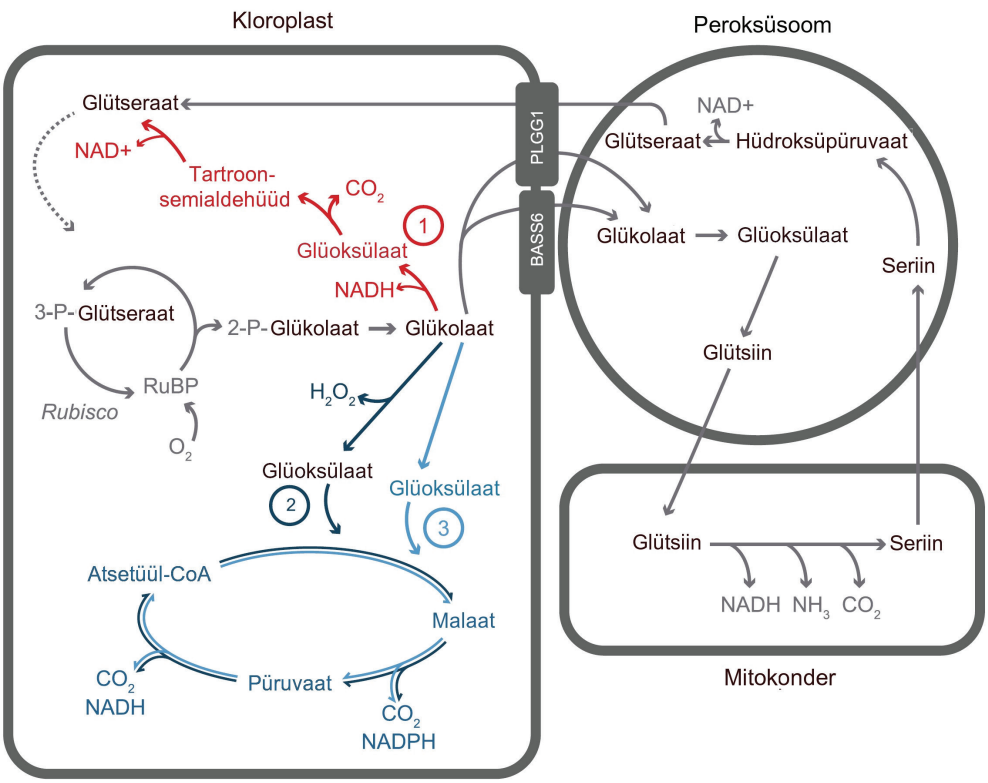
Loodus on C_4-taimedes, mõnedes vetikates ja tsüanobakterites oksügenaasi reaktsiooni karboksülaasi suhtes maha surunud, pumbates CO_2 kontsentratsiooni üles. Langetades O_2 ja CO_2 kontsentratsioonide suhet, väheneb ka RuBP oksügeenimine karboksüülimise suhtes, seega langeb glükolaadiraja osakaal. Kõrgendatud CO_2 kontsentratsiooni hoidmiseks on aga anatoomiliselt vajalik kinnine ruum, millest sinna kogutud CO_2 välja difundeeruda ei saa. C_4-taimedes on evolutsioneerunud Kranz-tüüpi anatoomia, kus Rubisco karboksülaasi/oksügenaasi reaktsioon toimub *pärjarakkudes*: seda tüüpi rakud on paksuseinalised ja asetsevad lehe ristlõikes sügavamal, nii et nendest on CO_2 väljadifundeerumine raskendatud. Vetikates ja tsüanobakterites täidavad sedasama ülesannet *karboksüsoomid* või *pürenoidid*: – kas tärklise või valgu baasil



Joonis 6.16. Fotohingamise metabolismis osalevad kloroplastid, peroksüsoomid ja mitokondrid. Aminorühma ülekanne seob glükolaadi metabolismi lämmastiku taandamisega. NAD^+ taandamine toimub mitokondrites, kus seda saab kasutada ATP sünteesiks. CO_2 eraldub mitokondris, nii nagu tavalises pimehingamiseski. Kahe RuBP oksügeenimise tulemusena sünteesitakse kolm PGA-d ja eraldub CO_2.

ehitatud kinnised struktuurid, milles sissepumbatud bikarbonaadist vabastatakse CO_2 *karboanhüdraasi* abil ja sealsamas on ka Rubisco, et CO_2 otsekohe kinni püüda (süsihappegaasi keemilisest pumpamisest räägime täpsemalt alajaotuses 6.14).

Üllatavad olid aga tööd, milles üleekspresseeriti glütsiinilt seriinile ülemineku osalevaid ensüüme. Sellega suurenes vastava reaktsiooni kiirus mitokondrites, mille tulemusena langes substraatide glüoksülaadi ja glütsiini kontsentratsioon. Ootamatult kasvasid need kiirendatud fotohingamisega taimed paremini kui nende metsikut tüüpi partnerid. Järeldati, et glükolaadiraja kahjulikkus ei seisne mitte ainult selles, et tema kaudu dissimileerub osa juba assimileeritud süsinikust ja selleks kulub ka osa energiat, vaid osa selle raja vaheprodukte – tõenäoselt glükolaadi oksüdeerumisel tekkiv vesinikperoksiid ja glüoksülaat – toimivad mingil määral mürkidena. See mõistmine avas veel ühe perspektiivi võitluses fotohingamise põhjustatud kadude



Joonis 6.17. Fotohingamise geneetiliselt sisse viidud alternatiivsed rajad tubakas. Katsetati kolme varianti (1 punane, 2 must ja 3 sinine), mille eesmärk oli kiirendada glükolaadi oksüdeerimist otse kloroplastis. Parima tulemuse andis variant 3, milles hingamisesarnase mehhanismiga oksüdeeriti kogu glükolaat juba kloroplastis, võimaldades eraldunud süsihappegaasil kiiresti re-assimileeruda ja sellega *oksügenaasireaktsiooni välja konkureerida*.

vastu: Rubisco las jääda, nagu see on, kuid glükolaadiraja metabolism tuleks ümber kujundada nii, et selles ei esineks mürgiseid vaheprodukte ega energiat kulutavaid astmeid. Niisugused senini kõige efektiivsemad konstruktsioonid on näidatud joonisel 6.17.

Peroksüsoomis ja mitokondris toimivad reaktsioonid jäeti puutumata, kuid glükolaadi translokaatoreid inhibeerides vähendati nende osakaalu. Otse kloroplasti aga viidi sisse erinevad rajad, mis ei pretendeeri CO_2 eraldumise vähenemisele, vaid vastupidi, kiirendavad seda. Näiteks viidi *Eschericia coli*'s toimiv glükolaadi oksüdatsiooni rada geneetiliselt sisse tubaka kloroplastidesse. Selles oksüdeeritakse glükolaat glüoksülaadiks mitte hapniku osalusel, vaid kandes elektronid glükolaadi dehüdrogenaasi abil NAD^+-le – vältides peroksiidi ja ammooniumi vabanemist. Selle tulemusena ATP-d lämmastiku ringes ei kulu, küll aga kulub seda glütseraadi fosforüülimisele (rada 1, punane). Positiivseim efekt välikatsetes saadi aga variandis, mis oksüdeeris kogu glüoksülaadi hingamisesarnase mehhanismiga (rada 3, sinine). Igatahes väidetakse, et niimoodi modifitseeritud tubakas kasvab üle 20% kiiremini kui seda teevad metsikud taimed (joonis 6.18), kusjuures oluline oli just CO_2 kontsentratsiooni tõus põhjustatuna selle eraldumisest otse kloroplastis. See oleks esimene läbimurre fotosünteesi efektiivsuse suurendamise suunas, kunstlikult muutes taimede metabolismi – kuigi ei muudetud fotosünteesi, vaid selle sekundaarsete süsinikproduktide metabolismi.



Joonis 6.18. Modifitseeritud glükolaadirajaga tubakataimed kasvuhoones. Vasakul metsik tüüp tavalise glükolaadirajaga, sellest paremale kuus taime modifikatsiooniga 3, milles glükolaadirada oli erineval määral blokeeritud, inhibeerides glükolaadi translokaatoreid. Glükolaadirada rohkem blokeerides kasvasid tubakad metsikust versioonist kuni 24% kiiremini.

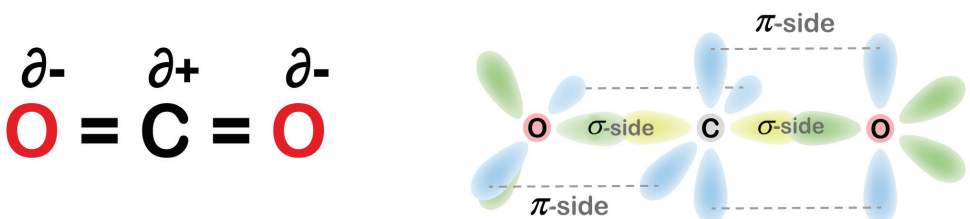
6.9. Ribuloos 1,5-bisfosfaadi karboksüülimise biokeemia

Süsihappegaasi sidumine orgaanilisse ühendisse Rubisco reaktsioonis on Elu üks tähtsamaid biokeemilisi reaktsioone. Keemiliselt kujutab Rubisco reaktsioon endast C–C-sideme tekitamist kahe süsinikuaatomi vahel. Üheks neist on CO_2 ainuke süsinik, teiseks aga C2 Calvini-Bensoni tsüklis CO_2 aktseptorina toimivas viiesüsinikulises vaheühendis ribuloos-1,5-bisfosfaadis (RuBP).

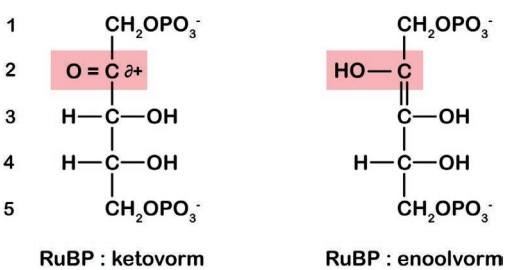
Süsihappegaasis on selle ainuke süsinikuaatom kahelt poolt kaksiksidemete kaudu seotud temast elektronegatiivsemate hapniku aatomitega ja seetõttu positiivse osalaenguga ning on põhimõtteliselt valmis mõne teise aatomi vaba elektronipaari vastu võtma (joonis 6.19).

Sideme moodustumiseks vajalikuks nukleofiiliks on RuBP C2 süsinikuaatom. Vaadates joonisel 6.20 kujutatud molekuli struktuuri, võib jääda arusaamatuks, kuidas saab nukleofiilina käituda selle molekuli C2-aatom, mis on oma elektronid loovutanud O suunas. *Ketovormis* kujutatud RuBP molekuli C2 asendis on meile juba tuttav karbonüülrühm, mis on hoopiski tugev elektrofiil, mitte nukleofiil. Niisamuti ei ole nukleofiilsed ka teised RuBP süsinikuaatomid. Nii et kuidas üldse saab võimalikuks keemilise sideme tekitamine CO_2 süsinikuaatomi ja RuBP vahel?

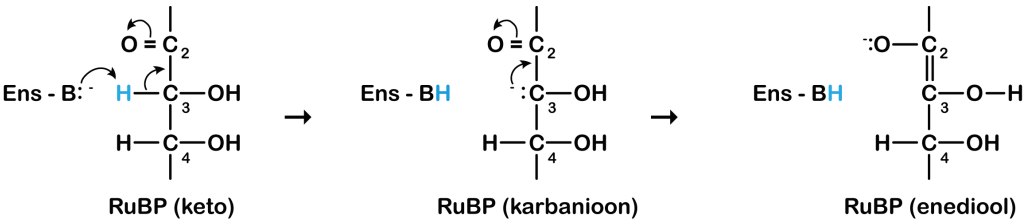
Siin astubki mängu Rubisco ensüüm. Nimelt seob Rubisco aktiivtsentris paiknev aminohape lüsiin oma kõrvalahelat kasutades prootoni RuBP C3 süsinikuaatomi küljest. Teiste sõnadega,



Joonis 6.19. CO_2 süsinikuaatom kui elektrofiilne tsenter. CO_2 molekulis on *sp*-hübridiseeritud süsinikuaatom kaksiksidemes sp^2-hübridiseeritud hapnikuaatomitega. Sinisega on tähistatud hübridiseerumata *p*-orbitaalid, kollasega *sp*-hübriidorbitaalid süsiniku ja rohelisega sp^2-hübriidorbitaalid hapnikuaatomis.



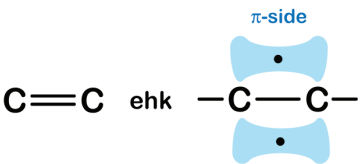
Joonis 6.20. Ribuloos-1,5-bisfosfaadi keto- ja enoolvorm. Enoolvormi korral esineb RuBP C2 ja C3 süsinikuaatomite vahel kaksikside, mille π-sideme komponent käitub CO_2 süsinikuaatomit atakeeriva nukleofiilina.



Joonis 6.21. Ribuloos-1,5-bisfosfaadi üleminek enoolvormi. Rubisco katalüütiline aminohape eemaldab RuBP C3 süsiniku küljest vesiniku prootoni kujul ning C–H-sidet moodustanud elektronipaari arvel tekib kaksikside C2 ja C3 süsinikuaatomite vahel.

katalüsaator katkestab C3–H-sideme – ja *jällegi heterolüütiliselt* – niimoodi, et kogu senist sidet moodustanud elektronipaar jääb C3 süsiniku aatomile (joonis 6.21).

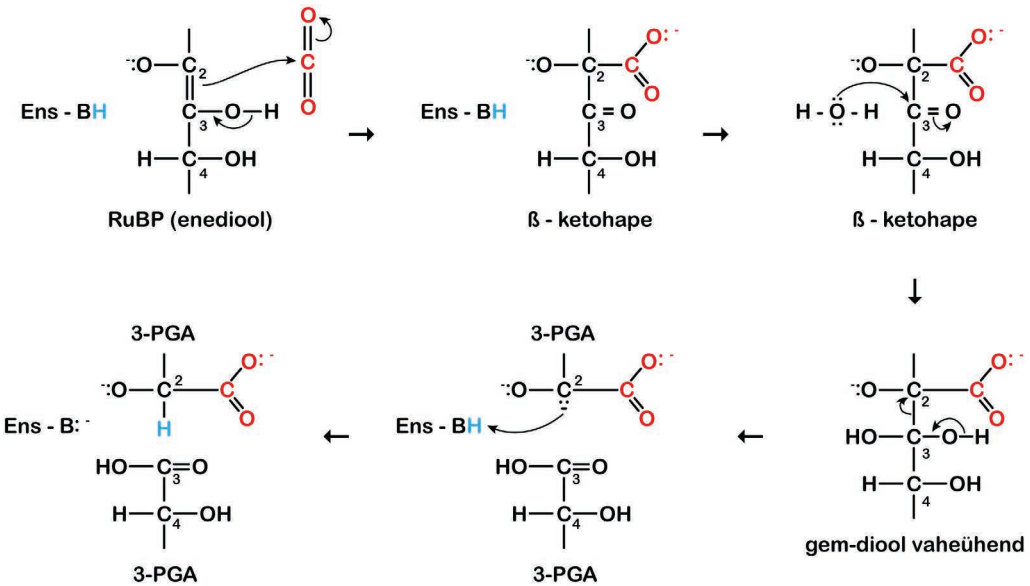
Sel viisil on saavutatud olukord, kus ühel RuBP süsinikest on olemas vaba elektronipaar, mida kasutades oleks võimalik tekitada side CO_2 süsinikuaatomiga. See aga on alles algus. Nimelt ei jää kättevõidetud elektronipaar C3 süsiniku valdusesse, vaid jaotub meile juba tuttava resonantsinähtuse (lõik 3.19) abil C3 süsiniku ja positsioonis 2 paikneva karbonüülrühma vahel. Elektronipaari delokalisatsiooni tulemusena tekib RuBP C2 ja C3 süsinikuaatomite vahel kaksikside (joonis 6.22).



Joonis 6.22. Nukleofiilina käituv π-side ribuloos-1,5-bisfosfaadi molekulis.

Selles on üks side moodustunud kummagi sp^2-hübridiseeritud süsinikuaatomi *sp*-orbitaalide kattumisel piki aatomituumi ühendavat sirget ehk tegemist on σ-sidemega. Teise sideme aga moodustavad mõlema süsinikuaatomi mittehübridiseeritud *p*-orbitaalid, kattudes külgepidi π-sidemeks. Erinevalt *s*-orbitaalidest paiknevad *p*-orbitaali elektronid tuumast kaugemal ja on seega tuumaga lõdvemalt seotud, π-sidemes elektronipaari omav süsinik-süsinik kaksikside on seetõttu võimeline käituma nukleofiilina. Tõsi küll, see π-orbitaalil paiknev elektronipaar ei ole lokaliseerunud kummalegi sidemes olevale aatomile, seega ei ole selge, kumb RuBP süsinikuaatomitest selle elektronipaariga CO_2 süsinikuaatomit ründab. Rubisco reaktsiooni tulemusena moodustuva kuuesüsinikulise vaheühendi kohene sümmeetriline lagunemine kaheks 3-PGA molekuliks aga määrab ette, et CO_2-ga sidet moodustavaks süsinikuaatomiks peab olema just RuBP C2 aatom. Otsekohe järgneva hüdrolüütilise lõhmumise käigus ründab RuBP C3 süsinikuaatomit Rubisco reaktsioonitaskus oleva vee molekuli hapniku aatom.

Sellise „kontserteeritud“ (*concerted*) reaktsiooniahela tulemuseks on σ-sideme

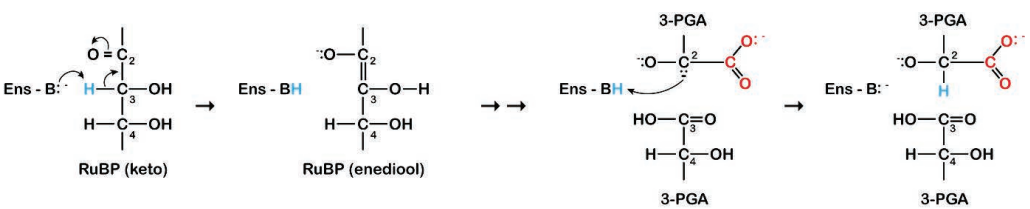


Joonis 6.23. CO_2 sidumine ribuloos-1,5-bisfosfaadiga selle enoolvormis.

moodustumine RuBP C2 süsinikuaatomi ning CO_2 süsinikuaatomi vahel, mis tervikuna viibki CO_2 lülitamisele bioloogilisse aineringesse (joonis 6.23).

Ka viimases, kuuesüsinikulise vaheühendi lõhmumise protsessis tekib ajutiselt karbanioonne vaheühend, kus RuBP-st pärit C2 süsiniku aatomil on valentskihis küll 8 elektroni, kuid samas ka negatiivne laeng. Selle neutraliseerimiseks seob karbanioonne C2 aatom endaga prootoni Rubisco katalüütilise aminohappe küljest, moodustades C–H-sideme. Katalüütilise aminohappe külge jõudis see prooton RuBP C3 süsinikuaatomi küljest RuBP enoliseerumise käigus.

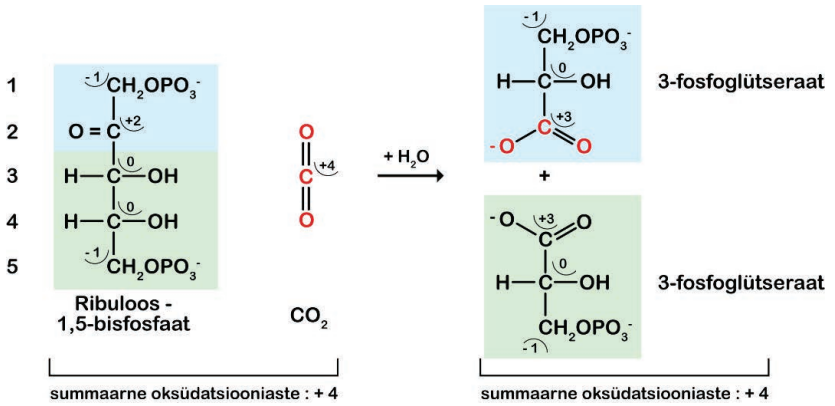
Selle prootoni rännak on järjekordne näide ensüümi katalüütilisest rollist (joonis 6.24). Oma aminohappe abil eemaldas ensüüm substraadiks olevalt RuBP-lt selle prootoni just siis, kui oli vaja kaasa aidata RuBP enoolvormi tekkele, andis aga sellesama prootoni edasi reaktsiooni ebastabiilsele karbanioonsele vaheühendile, sellega takistades karbaniooni kui tugeva nukleofiili reaktsiooni äsjatekkinud



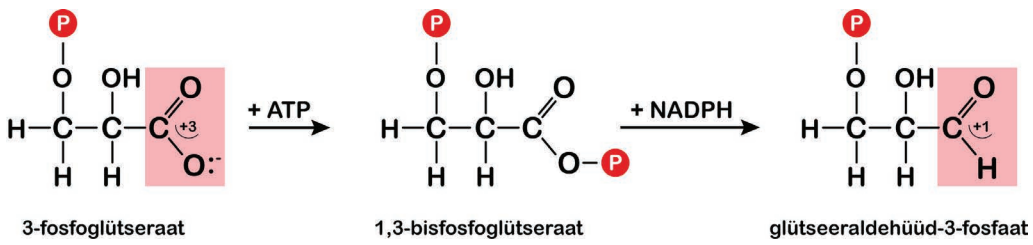
Joonis 6.24. Prootoni ülekanne 6-süsinikulise vaheühendi lõhmumisel.

3-PGA karbonüülrühmaga – ja seeläbi kuuesüsinikulise vaheühendi taasteket sarnaselt sellega, mis toimus fruktoos-bisfosfaadi lõhmumise näites.

CO_2 sidumisele fotosünteesil järgneb teatavasti CO_2-s oleva süsinikuaatomi taandamine, mis toimub hiljem, kui redutseeritakse tekkinud kaks 3-PGA molekuli. Orgaanilises ühendis määrab C aatomi oksüdatsiooniastme tema sidemete arv H ja O-ga, kus *iga O-side suurendab, iga H-side vähendab oksüdatsiooniastet ühe ühiku võrra*, C–C-*side aga ei muuda seda*. RuBP molekulis on C aatomite summaarne oksüdatsiooniaste 0. CO_2 molekulis on C summaarne oksüdatsiooniaste +4 vastavalt kahele O topeltsidemele. Peale Rubisco reaktsiooni on tekkinud produkti summaarne oksüdatsiooniaste +4, nagu oli oodata, kuid see jaguneb nüüd võrdselt +2 ja +2 kahe 3-PGA molekuli C3 süsinike vahel (joonis 6.25). Järelikult on karboksüülimise käigus CO_2 süsinikuaatom tõepoolest osaliselt redutseerunud, seda RuBP naabersüsinike arvel. Edasine taandamine



Joonis 6.25. Süsinikuaatomite oksüdatsiooniastme muutumine RuBP karboksüülimisel. RuBP algsele oksüdatsiooniastmele 0 liitub CO_2 oksüdatsiooniaste +4. Reaktsiooni käigus jaguneb oksüdatsiooniaste ümber võrdselt +2 kummaski PGA molekulis.

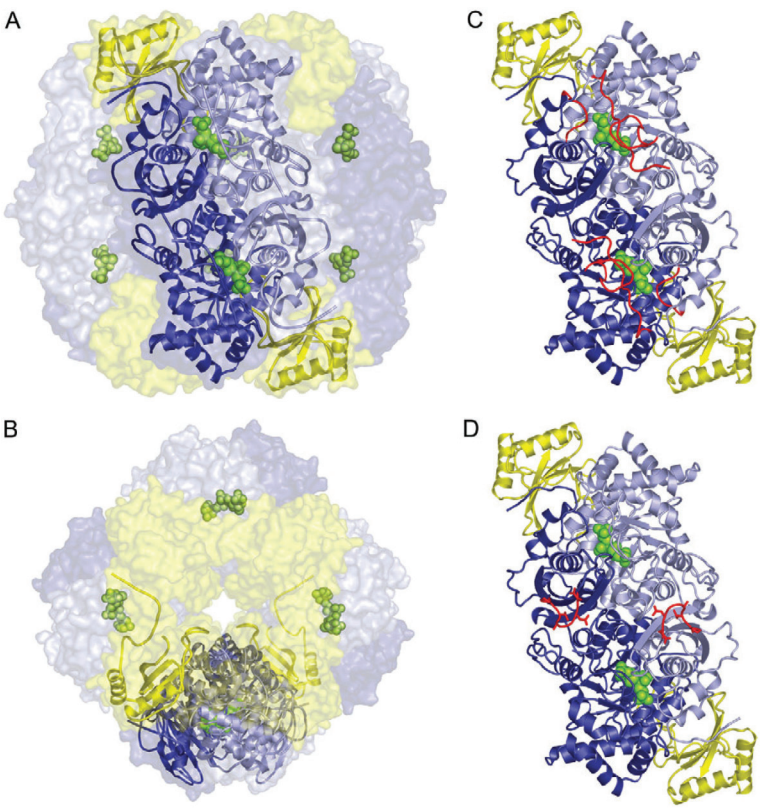


Joonis 6.26. Fosfoglütseraati seondunud CO_2 süsinikuaatomi redutseerumine oksüdatsiooniastmelt +3 astmele +1 leiab aset Calvini-Bensoni tsükli reaktsioonis, mida katalüüsib ensüüm glütseeraldehüüd-3-fosfaadi dehüdrogenaas.

toimub Calvini-Bensoni tsüklis, kus NADPH-lt ülekantud elektronide arvel kummagi PGA C1 aatom taandatakse osüdatsiooniastmelt +3 astmele +1, mis viib süsinikahela summaarse reduktsioonitaseme jällegi tagasi RuBP-ga võrdsele tasemele 0 (joonis 6.26).

6.10.1. Rubisco valgu struktuur

Kõik Rubisco vormid on multimeersed valgud, mis koosnevad suure (L, 50–55 kDa) ja väikese (S, 12–18 kDa) alaüksuse kombinatsioonidest erinevas arvulises suhtes. Kõige levinum vorm I Rubisco on heksadekameerne L8S8 (joonis 6.27), mis esineb enamikus kemiautotroofsetes bakterites, tsüanobakterites,



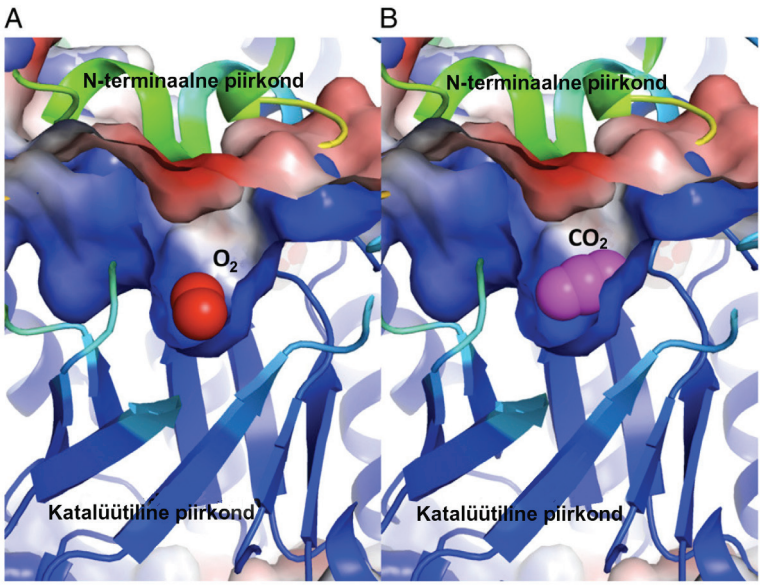
Joonis 6.27. Kõige levinum Rubisco vorm on heksadekameer L8S8, mis koosneb kaheksast suurest (L) ja kaheksast väikesest (S) alaüksusest. Paneelil A on esile toodud selle üks L2S2 komponent, milles suur alaüksus L on värvitud siniseks, väike alaüksus S kollaseks, roheline on reaktsioonitaskus seotud substraat. Paneelil B on seesama vaade 90° pööratult. Paneelil C on seesama L2S2 vaade mis paneelil A, kuid siin on punase joonega esile tõstetud mobiilne 6-ling, mis katab sissepääsu reaktsioonitaskusse, kui substraadid on seal seondunud.

punastes ja pruunides vetikates ja kõigis kõrgemates taimedes – kusjuures alaüksuste kombinatsioon on küll seesama, kuid ikkagi võib ette tulla mõningaid struktuurseid erinevusi.

Vorm I Rubiscot võib kujutleda koosnevana neljast L2 dimeerist, mille välimine osa on kaetud S alaüksustega. Väike alaüksus ise ei ole katalüütiliselt aktiivne. Näiteks purpurbakterites ja mõnes kemoautotroofses bakteris leiduv vorm II Rubisco on multimeer kahe suure alaüksuse dimeerist $(L2)_n$ ilma väikeste alaüksusteta. Reaktsioonitasku asetseb kahe suure alaüksuse kokkupuutepinnal, kus lähestikku on ühe karboksüterminaalne ja teise aminoterminaalne domeen. Heksadekameerses L8S8 Rubiscos on selle kaheksa reaktsioonitaskut avatud välisele lahusele.

Paneelil C punase joonega tähistatud 6-ling omab katalüüsil erilist tähtsust. Reaktsioon algab RuBP seondumisega. Vastusena substraatse CO_2 või O_2 sisenemisele toimub konformatsioonimuutus, milles 6-ling katab tasku sissepääsu. Karboksüülumine või oksügeenumine jätkuvad suletud taskus veevabas keskkonnas, kus elektriväli hoiab CO_2 ja O_2 kinni nende elektrilise *kvadrupoolmomendi* jõul – arvatakse, et molekuli kvadrupoolmomendi erinevus ongi põhjus, miks karboksüülimine toimub kiiremini kui oksügeenimine (joonis 6.28).

Kui ling avaneb ruttu, ei pruugi kumbki substraat olla veel reaktsiooni vahekompleksi moodustanud, kuigi

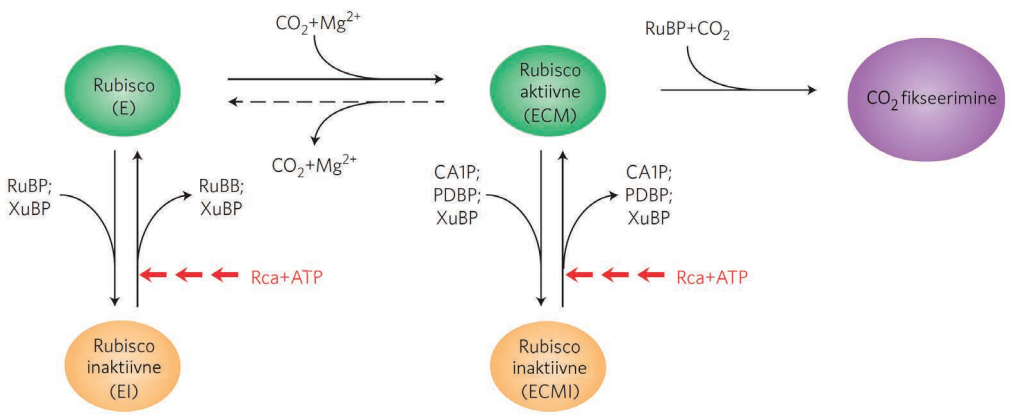


Joonis 6.28. Selles mudelis on arvutatud elektriline potentsiaal Rubisco reaktsioonitasku mudelis punakama (negatiivne) ja sinakama (positiivne) värvi skaalas, olukorras kus CO_2 või O_2 on taskus sees ja 6-ling on sulgunud.

CO_2 saaks sellega kiiremini hakkama kui O_2. Seega, kui reaktsiooniks antakse vähe aega, on CO_2 sidumine tugevasti eelistatum, kuigi reaktsiooni saagis ei pruugi olla suur (veel reageerimata CO_2 dissotsieerub lingu avanedes). Kui aega antakse rohkem, reageerivad mõlemad substraadid täielikumalt, kuid siis on CO_2 sidumine vähem eelistatud. Arvatakse, et umbes niisugune mehhanism võiks selgitada, miks kõrgem spetsiifilisus CO_2 suhtes on paratamatult seotud reaktsiooni madalama saagikusega. Selle mehhanismi kohaselt aga peaks Rubisco reaktsiooni kiirust määrav faas olema CO_2 või O_2 ensümaatiline kinnipidamine (sulgeva lingu kohta ei saa ju kasutada terminit seondumine) taskus, kuni vahekompleks on moodustunud. Kui kiirust määravaks etapiks oleks 6C vaheühendi järgnev lõhundumine, siis see aeglustaks nii karboksüülimist kui ka oksügeenimist samavõrra ja reaktsiooni maksimumkiirus ei tohiks sõltuda karboksüülimise/oksügeenimise kiiruskonstantide suhtest.

6.10.2. Rubisco aktivatsioon

CO_2 liitmine suurema süsinikühendiga tundub Elu biokeemilises ringkäigus olevat üks väga kriitiline koht, sest sellega tegelev ensüüm on üsna õnnetu. Nagu juba nägime, on tema lähteaine CO_2 keemiliselt üsna iseloomutu, mistõttu reaktsioon on väga aeglane ja lähteaine suhtes mittespetsiifiline. Enamgi veel. Sellisena, nagu Rubisco L8S8 valkkompleks kokku seatakse, ei ole see ensüümina üldse aktiivne, vaid vajab aktiveerimist eraldi CO_2 molekuli sidumise teel, *mis ei ole karboksüülimisreaktsiooni substraat*. Aktivaator-CO_2 seondub reaktsioonitaskus tähtsat rolli mängiva aminohappe lüsiiniga, *karbamüülides* selle amiinorühma.



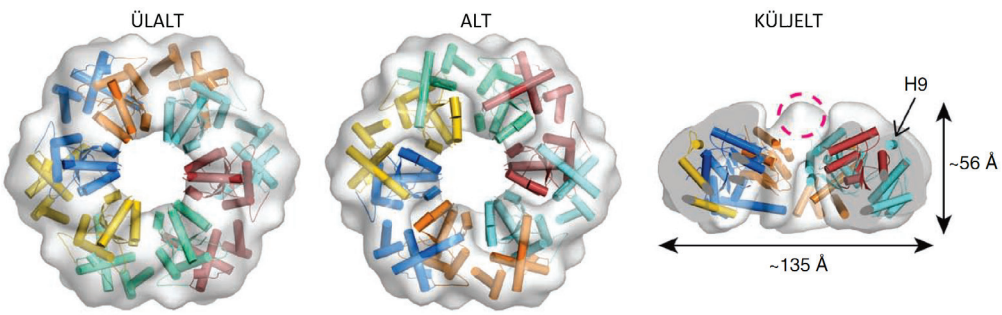
Joonis 6.29. Rubisco vajab aktiveerimist lüsiini karbamüülimise teel reaktsioonitaskus. Tasku on vähespetsiifiline ka suhkrufosfaatide suhtes, sidudes RuBP kõrval veel ksüluloosbisfosfaati (XuBP) ja karboksüarabinitool-1-fosfaati (CA1P). Rubisco aktivaas (Rca) vabastab reaktsioonitasku nendest valesubstraatidest ATP energia abiga.

Karbamiidi süntees toimub keeruka molekulaarse ümberkorralduse teel, milles osalevad CO_2 kõrval Mg^{2+}-ioonid ja vee molekulid (joonis 6.29). Sellest aktivatsioonist tuleneb Rubisco keerukas kineetika, kus reaktsiooni kiirus sõltub CO_2 kontsentratsioonist kahel põhjusel: kõigepealt sellepärast, et reaktsioon kiireneb substraadi kontsentratsiooni tõusuga, aga lisandub veel see, et ensüüm muutub aktiivsemaks koos substraadi kontsentratsiooni kasvuga. Neid kahte mehhanismi saab eraldada reaktsiooni ajalist käiku jälgides: substraatne efekt on peaaegu momentne, aga aktiveerumine kestab sekundeid ja inaktiveerumine on veelgi aeglasem.

Rubisco reaktsioonitasku substraadispetsiifilisus on madal mitte ainult gaasiliste substraatide, vaid ka suhkrufosfaatide suhtes. Selle tulemusena võivad paljud kloroplastis esinevad fosforüülitud ühendid reaktsioonitaskuga seonduda ja ennast RuBP karboksüülimisreaktsiooni käiku segada. Sageli seondub ka RuBP ise veel CO_2 ja Mg^{2+} poolt aktiveerimata taskusse, blokeerides selle aktiveerumise (joonis 6.29). Mõni inhibiitorühend võib tekkida isegi veana karboksüülimisel. Näiteks ksüluloos-1,5-bisfosfaat tekib RuBP enediolaadi stereokeemiliselt vigase pöörduva reprotoneerumise tõttu (alajaotus 6.9), jäädes tugevasti taskuga seotuks kui katalüütiliselt mitteaktiivne substraat. Rubisco reaktsioonitasku niisugust kohmakust on mõned taimed õppinud ära kasutama ensüümi aktiivsuse reguleerimiseks. Karboksüülimisel tekkiva 6C ühendiga sarnane monofosfaat karboksüarabinitool-1-fosfaat koguneb öösiti pimedas ATP puudumisel ja seondub tugevasti Rubisco reaktsioonitaskusse, inaktiveerides selle.

6.10.3. Rubisco aktivaas

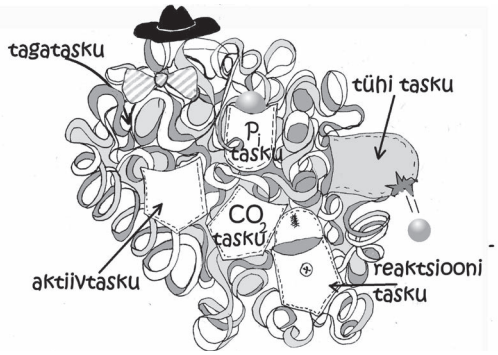
Kõigist neist valesubstraatidest puhastab Rubisco reaktsioonitasku eriline ATP-seoseline ensüüm *Rubisco aktivaas*. See tšaperon kuulub ATP-aaside AAA^+ perekonda, mis täidavad rakus mitmesuguseid valkude konformatsiooni



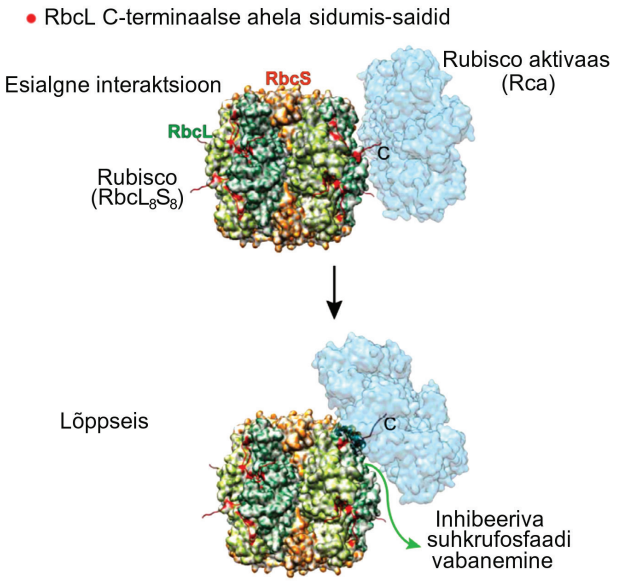
Joonis 6.30. Rubisco aktivaasi struktuurne mudel (valgu heeliks-struktuurid on näidatud pulgakestena). Lilla katkendjoonega on ümbritsetud heksameeri tipmine tühimik, mis aktivatsiooniprotsessis asetub vastu töödeldavat Rubisco reaktsioonitaskut.

muutmise ülesandeid. Nii nagu Rubisco, kujutab ka Rubisco aktivaas enesest heksameerset ringstruktuuri, mille keskele jääva tühimikuga külgnevad aminohapped on katalüütiliselt kõige olulisemad (joonis 6.30). Aktivaas läheneb igale Rubisco reaktsioonitaskule individuaalselt ja puhastab selle seal seotud inhibiitorist. Aga erinevalt tüüpilisest AAA⁺ tšaperonist väldib Rubisco aktivaas suuremaid konformatsioonilisi ümberkujundamisi (joonis 6.31). Tõenäoselt puudutab tšaperoni tegevus vaid 6-lingu avamist ja võimalik, et ka elektrivälja muutusi, aitamaks inhibiitormolekulidel vabaneda.

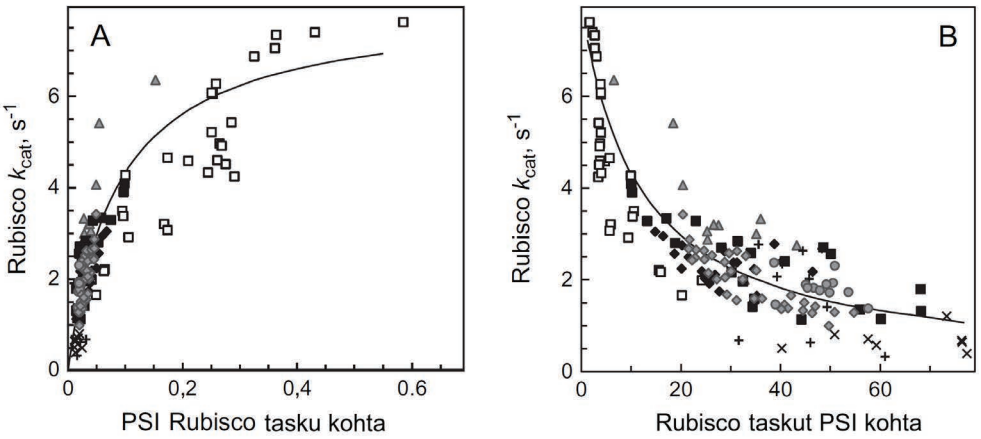
Rubisco aktivaas on väga tundlik ATP/ADP suhtele kloroplasti stroomas ja tema enese aktiivsust reguleerib kahe tsüsteiini vaheline ditiool-disulfiid redokssild, nii nagu mitmel teiselgi Calvini-Bensoni tsükli ensüümil (joonis 6.13). Niisugune aktivaasi vahendatud mehhanism võimaldab Rubisco aktiivsust reguleerida paralleelselt teiste ensüümidega, seades selle vastavusse fotosünteetilise elektronitranspordi võimalustega. Rubisco on erandlik ensüüm selle poolest, et tänu madalale eriaktiivsusele peab tema reaktsioonitaskute kontsentratsioon olema väga kõrge, mõnikord ületades substraadi RuBP kontsentratsiooni. Vastupidiselt



Parketikõlbulik ensüüm.



Joonis 6.31. Rubisco aktivaas töötamas. Aktivaas laskub oma keskse tühimikuga igaühele Rubisco kaheksast reaktsioonitaskust, moodustab sidemed oma C-terminaalse ahelaga ja veidi pöördudes avab 6-lingu. Inhibiitorid vabanevad Rubisco valgu struktuuri minimaalselt häirides.



Joonis 6.32. Rubisco ühe reaktsioonitasku ringluskiirus k_{cat}, s^{-1}, sõltuvalt fotosüsteemi I hulgast (PSI) Rubisco tasku kohta (paneel A) või vastupidi, Rubisco hulgast ühe fotosüsteemi I kohta (B). Sõltuvusest saab järeldada, et kui hea lämmastiktoitumise korral sünteesitakse palju Rubisco valku, siis sellest aktiveeritakse vaid väike osa. Ülejäänut võib käsitada varuvalguna.

ootustele aga võib seejuures suurem osa ensüümist olla inaktiivne.

Joonisel 6.32 võrreldakse Rubisco reaktsioonitaskute ja fotosüsteemi I (PSI) kontsentratsioone mitmesugustes taimelehtedes. Hästi arenenud lehtedes võis olla kuni 80 Rubisco taskut ühe PSI kohta, kuid siis jäi ühe tasku keskmine ringluskiirus k_{cat} väga madalaks, olles umbes 1 s^{-1}. Mutantsetes tubakalehtedes, milles Rubisco süntees oli maha surutud, arenes välja ainult 2 Rubisco taskut PSI kohta, kuid ühe tasku ringluskiirus oli maksimaalne, 6–8 s^{-1}. See ongi näide, kuidas taim kasutab „maailma enimlevinud valku" suurel määral varuvalguna, aktiveerides sellest vaid niisuguse osa, mis seob parajasti nii palju süsihappegaasi, et valgusreaktsioonide toodetud ATP ja NADPH saaks ära kasutatud.

6.10.4. Rubisco süntees

Rubisco süntees on näide selle kohta, kui tähtsad on translatsioonijärgsed protsessid organismi valkude ülesehitamisel. Uus valk valmib juba olemasoleva valgu sees – elusolend saab sündida vaid elusolendist.

Prokarüootides ja mõnedes ainuraksetes vetikates paiknevad Rubisco L ja S alaüksusi kodeerivad geenid ühes operonis. Kõrgemates taimedes ja rohelistes vetikates asub L-alaüksust kodeeriv ainuke geen plastiidi (kloroplasti) genoomis, samal ajal kui S-alaüksust kodeeriv geen paikneb tuumas mitmes koopias. Ei ole veel selge, kuidas koordineeritakse plastiidi ja tuuma geenide ekspressiooni vastavuses L8S8 holoensüümi sünteesiga kloroplastis. Tsütosoolis värskelt sünteesitud S-alaüksus vajab N-terminaal-

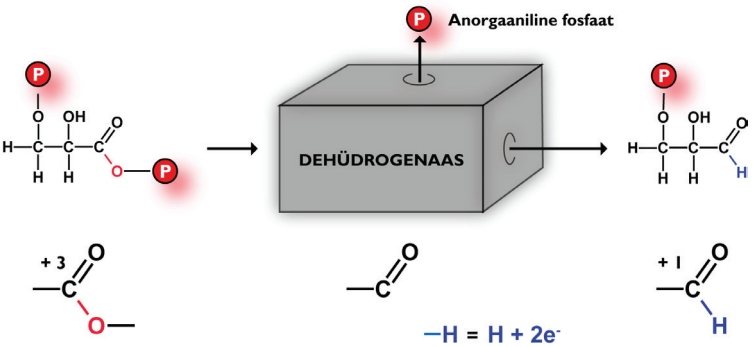
set transiitpeptiidi, et molekulaarsete tšaperonide abiga siseneda kloroplasti läbi translokatsioonikompleksi. Kloroplasti stroomas läbib S-alaüksus edasise post-translatoorse modifikatsiooni, mille käigus ta metüleeritakse ja transiitpeptiid eemaldatakse enne assambleerumist L8S8 kompleksi.

Rohkem on teada suure alaüksuse moodustumise kohta, sest see on sarnane valkude sünteesiga bakterites. Peamine on siin õige *voltumine* segamata vee molekulide poolt, aga mis kõige tähtasam – vältides võimalikku agregeerumist (ühinemist) mõne teise veel voltumata L-alaüksusega. Rubisco L-alaüksuse voltumist kindlustav molekulaarne tšaperoniin Cpn60 on olemuselt bakteriaalse tšaperoniini GroEL ja mitokondriaalse Hsp60 homoloog kloroplastis. Need ATP energial funktsioneerivad molekulaarsed masinad kujutavad endast multimeerseid ringstruktuure, mille keskmesse jääv tühimik mahutab kuni 60 kD volditavat substraati isoleerituna veest ja teistest valkudest. Kogu protsess toimub koostöös väiksema valguga (bakterites GroES, kloroplastis Cpn10 ja Cpn20), mis avab ja sulgeb sissepääsu tšaperoniini tühimikku. Substraadi vahetumine uue vastu ning voltumise protsess ise on paardunud kumbki 7 ATP hüdrolüüsiga ja kestab kuni 7 sekundit. Enneaegse agregeerumise vältimiseks ühineb äsja-voltunud RbcL alaüksus abivalguga RbcX, mis esialgu asendab väikest alaüksust RbcS, juhul kui seda ei ole kloroplastis ülehulgas. Hiljem L8S8 kompleksis RbcS asendab RbcX-i.

6.11. Gütseeraldehüüd-fosfaadi dehüdrogenaas

Glütseeraldehüüd-fosfaadi dehüdrogenaas ehk lühidalt GAP-dehüdrogenaas ehk GAPDH on reaktsioon, milles fotosüntees tegelikult toimub – kui selle all mõelda süsihappegaasi taandamist suhkru tasemele. Energeetilises mõttes on just see fotosünteesi biokeemias otsustava tähtsusega aste. Nagu juba rõhutasime fotosünteesi peatükke sisse juhatavas alajaotuses 5.2, ei ole loodus leidnud biokeemilist aparaati, mille abil saaks CO_2 taandada suhkru tasemele, lisades sellele korraga neli elektroni. Selle asemel seotakse Rubisco reaktsioonis süsihappegaas viiesüsinikulise suhkruga niimoodi, et tekib kaks kolmesüsinikulist fosfoglütseerhappe (PGA) molekuli, mis kumbki vajavad taandamiseks kahte elektroni. Et see taandamisreaktsioon ikkagi ei toimu kergelt, siis tuleb enne kumbki PGA veel kord fosforüülida – mis tähendab, et taandamisreaktsiooni tegelik substraat on 1,3-bisfosfoglütseerhape, BPGA. Asjaosaline ensüüm viib läbi reaktsiooni, milles BPGA C1 süsiniku juures olev fosforüülitud karboksüülrühm taandatakse NADPH elektronide abiga aldehüüdrühmaks, vabastades samal ajal fosfaadi.

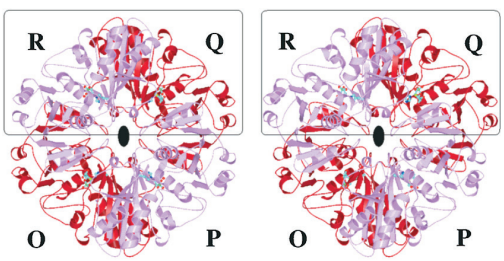
GAP-dehüdrogenaas esineb sarnasena väga paljudes organismides, nii prokarüootides kui ka eukarüootides. Fotosünteesis töötab see reduktiivses suunas kofaktoriga NADPH/$NADP^+$ ja hingamises oksüdatiivses suunas kofaktoriga NADH/NAD^+. Huvitav, et GAPDH on leitud osalevat ka väga paljudes otseselt



Joonis 6.33. Glütseeraldehüüdi dehüdrogenaasi reaktsioon taandavas suunas „musta kastina". Glütseeraldehüüd-3-fosfaadi dehüdrogenaasi katalüüsitud reaktsioonis eemaldatakse bisfosfoglütseerhappe C1 süsiniku küljest fosfaat koos hapnikuga, võttes kaasa ka seda süsinikuga siduva elektronpaari. Uueks sidemepartneriks süsinikule organiseerib ensüüm NADPH-lt pärineva hüdriidiooni, ehk vesiniku koos seda siduva elektronipaariga.

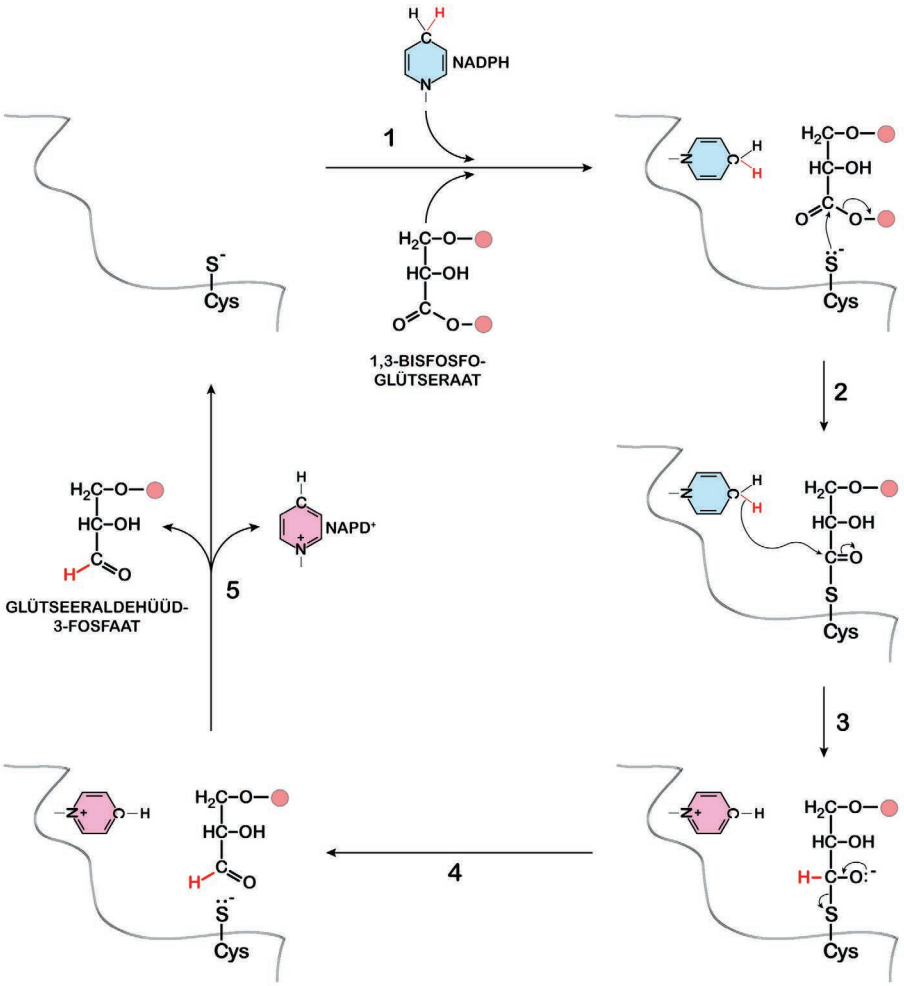
mitte-energeetilistes rakuprotsessides, näiteks transkriptsiooni aktivaatorina ja veel mujalgi. Ensüüm funktsioneerib homotetrameerina molekulmassiga umbes 150 kDa, glükolüüsi ahelas katalüüsides glütseeraldehüüd-3-fosfaadi oksüdatiivset fosforüülimist 1,3-bisfosfoglütseraadiks koos NAD^+ taandamisega NADH-ks. Just glükolüüsil töötavat ensüümi on enim uuritud, millest ka tema nimi *dehüdrogenaas* (vaata joonis 7.16). Fotosünteesil kulgeb reaktsioon vastassuunas ja NADH asemel on kofaktoriks NADPH.

GAPDH holoensüümi kristallstruktuure on määratud mitmest organismist, küll peamiselt loomsetest või bakteritest. Joonisel 6.34 on toodud *Eschericia coli* ensüüm, mille kristalliseerimisel õnnestus saavutada 2 Å lahutus. Ensüümi töömehhanism on skemaatiliselt kokku võetud joonisel 6.35.

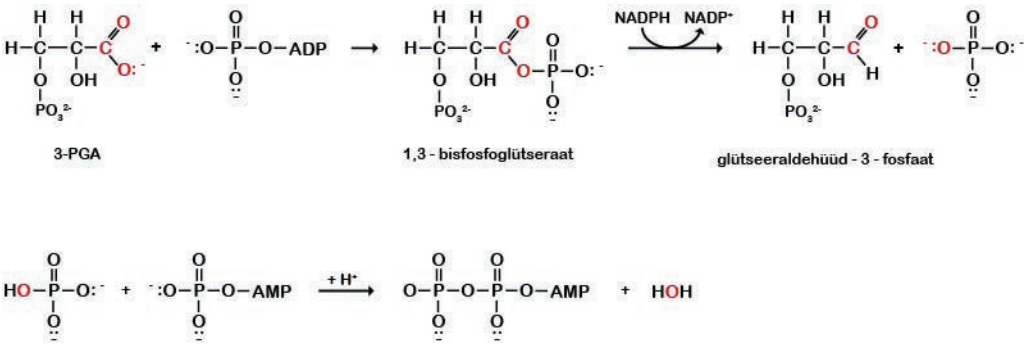


Joonis 6.34. *Eschericia coli* GAP-dehüdrogenaasi stereovaade (treenitud silmale, stereopiltide vaatamist õpi näiteks Stereo Vision – "A B C" (utoronto.ca). O, P, Q ja R on alaüksused.

GAP-dehüdrogenaasi reaktsiooniga seoses on sobiv pöörata tähelepanu ka fotosünteesi käigus eralduvale vee molekulile – kuigi metabolismiahelate veebilansi jälgimine on küllaltki keeruline, teeme seda siiski, et mõista õpikutes esineva fotosünteesi valemi paremal poolel eralduva vee päritolu. Selleks, et energeetiliselt soodustada RuBP karboksüülimisel tekkiva 3-PGA edasist taandamist, tuleb kõigepealt fosforüülida ka selle C1



Joonis 6.35. 1,3-bisfosfoglütseraadi redutseerimine ja samaaegne defosforüülimine glütseeraldehüüd-3-fosfaadiks ensüümi glütseeraldehüüd-3-fosfaadi dehüdrogenaas (GAPDH) reaktsioonitaskus. Reaktsioon algab 1,3-bisfosfoglütseraadi ja redokskofaktori NADPH seondumisega ensüümi aktiivtsentrisse (etapp 1). Järgnevalt reageerib ensüümi aktiivtsentri katalüütilise aminohappe tsüsteiini (Cys) kõrvalahela tioolrühm $–S^-$ 1,3-bisfosfoglütseraadi karboksüülrühma süsinikuga nukleofiilses asendusreaktsioonis, mille tulemusena lahkub karboksüülrühmast fosfaat koos hapnikuga ja moodustub ajutine kovalentne ensüüm-substraat vaheühend – *fosfoglütseraadi tioester*. Etapis 3 liitub fosfoglütseraadi C1 süsinikuga NADPH nikotiinamiidrühmalt pärit hüdriidioon H^- (punane), NADPH aga oksüdeerub $NADP^+$-ks. Hüdriidiooni kahe elektroni ülekanne süsinikule kujutabki endast redutseerimisreaktsiooni, järgneb C1 süsiniku ja ensüümi tioolrühma vahelise kovalentse sideme katkemine (etapp 4) ja reaktsioonisaadusena glütseeraldehüüd-3-fosfaadi vabanemine ensüümilt (etapp 5).



Joonis 6.36. PGA fosforüülimisel hüdrolüüsub fosfaatrühma hapnik veeks, fosfaat seondub karboksüülrühma hapniku kaudu. Bisfosfoglütseraadi karboksüülrühma taandamisel lahkub see hapnik koos fosfaadiga. Selle fosfaadi taassidumisel ADP-le vabaneb karboksüüli hapnik H_2O koosseisus.

karboksüülrühm – selle käigus moodustub side fosfori ja PGA karboksüülrühma hapnikuiooni vahel (joonis 6.36). Bisfosfoglütseraadi taandamisel aga eraldub süsinikahela küljest koos fosfaadiga ka karboksüülrühma hapnik, mis asendub hüdriidiooniga NADPH-lt. Hiljem, kui seesama vaba fosfaat uuesti ADP-le liitub, eraldub dehüdratatsiooniveena seesama hapnik, mis kõigepealt oli CO_2 koosseisus ja siis ühe 3-PGA karboksüülrühmas. Seesama toimub ka teise PGA taandamisel, mille karboksüülrühma hapnik liitus veest RuBP karboksüülimisel tekkinud 6C vaheprodukti hüdrolüütilisel poolestumisel.

Seega, fotosünteesi käigus eraldub veena vaid üks süsihappegaasi koosseisus sisenenud hapnikest. Seda bilanssi arvestades võiks fotosünteesi õpikuvalemit veelgi täpsustada kujule 6.8:

$$CO_2 + 2H_2O + 8h\nu \rightarrow O_2 + HCOH^{\cdot\cdot} + 2H_2O - H_2O, \quad (6.8)$$

kus radikaal $HCOH^{\cdot\cdot}$ kujutab endast glütseeraldehüüdi keskmisel oksüdatsioonitasemel 0 olevat süsinikku. $2H_2O$ võrrandi vasakul poolel kannavad oma 4 elektroni valgusenergia abiga glütseeraldehüüdi süsinikule $HCOH^{\cdot\cdot}$, eraldades gaasilise O_2. $2H_2O$ võrrandi paremal poolel kannavad nelja elektroni, mis sidusid kaks hapnikku glütseerhappe karboksüülrühmas enne selle taandamist, ja nelja prootonit, mis eraldusid tülakoidi luumenis vee fotokeemilisel lagundamisel ning läbisid tülakoidi membraani ATP süntaasi kaudu. Üksik $-H_2O$ võrrandi paremal poolel tähistab vee molekuli, mis seondus karboksüülitud RuBP lõhenemisel kaheks PGA-ks.

Mis siis fotosünteesi käigus toimus? Tülakoidi luumenis foto-oksüdeeriti kaks vee molekuli, mille neli elektroni kandusid stroomasse, kus kahe NADPH vahendusel tõrjusid välja kahe BPGA karboksüülrühma hapniku aatomid koos seotud fosforiga, sidudes nende asemele kaks

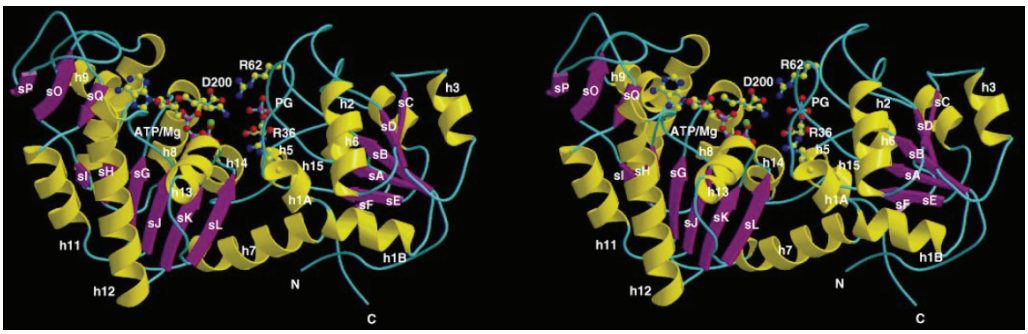
vesiniku aatomit. Välja tõrjutud hapnikud vabanesid fosforist siis, kui see uuesti seoti ATP koosseisu, hapnike elektronipaarid aga moodustasid kaks vee molekuli, võttes partneriks neli prootonit, mis pärinesid fotosünteesis lagundatud vee molekulidelt ja jõudsid lõpuks stroomasse, olles vahepeal keskmiselt kolm korda käinud edasi-tagasi läbi membraani, toetamaks kokku kolme ATP sünteesi (vt peatükk 5).

6.12. Fosfoglütseraadi kinaas

Kuigi Elu sai tõenäoselt alguse vees, on selles protsesse, mis vee lähedust ei kannata. Ühega neis tutvusime Rubisco sünteesi juures, kus suure alaüksuse õige voltumine sai toimuda ainult tšaperoniini tühimikus, millest vesi oli välja tõrjutud. Vee suhtes on tundlikud ka kinaasireaktsioonid – need on fosfaatrühma ülekandereaktsioonid, kus vee juuresolek võib reaktsiooni lõpetada lihtsa hüdrolüüsiga, ilma et fosfaadi ülekannet toimukski. Selle vältimiseks tuleb mõlemad lähteained kõigepealt valguga siduda ja siis hüdrofoobses keskkonnas teineteise lähedale suruda. Enamikul kinaasidest on selleks uksehingesarnane pöörduv osa, mis avatuna seob lähteained, reaktsiooni läbiviimiseks aga sulgub, lähendades need omavahel veevabas keskkonnas.

Fosfoglütseraadi kinaasi nimetus vastab assimilatsioonisuunalisele reaktsioonile, nii nagu see toimub fotosünteesis – ta kannab ATP γ-fosfaadi üle 3-fosfoglütseraadi 1C karboksüülrühmale. Glükolüüsil toimub seesama reaktsioon vastupidises suunas, mida on ka rohkem uuritud. Häid kristalle on saadud soojalembesest bakterist *Thermotoga maritima* isoleeritud PGA kinaasiga (joonis 6.37).

Vasakpoolse, N-terminaalse domeeniga on seondunud Mg-ATP, parempoolse C-terminaalse domeeniga aga 3-fosfoglütseerhape. Domeenide lõpliku sulgumise kindlustab soolasild Arg62



Joonis 6.37. *Thermotoga maritima* fosfoglütseraadi kinaasi stereovaade. Näha on seotud substraadid 3fosfoglütseraat (PG) ja ATP magneesiumkelaat (ATP/Mg). Sekundaarstruktuuri elementidest on esile tõstetud heeliksid h (kollased) ja siduvad paelad s (magenta). Rühmad, mis osalevad domeenidevahelise soolasilla moodustamises (Arg62, Asp200) ja katalüüsis (Arg36, Lys197), on näidatud kriipsujuku kujul.

(N-terminaalne) ja Asp200 (C-terminaalne domeen) vahel, mis tõmbab substraadid teineteisest umbes 4 Å kaugusele. Fosfaadi ülekandes on kriitiline roll C-terminaalse domeeni lüsiinil Lys197, mis neutraliseerib ülekanduva fosfaatrühma negatiivse laengu, hoides selle liikumist enda kontrolli all. Laengute neutraliseerimine indutseerib ka domeenide sulgumise, sest kui seda teeks ainult mõlema substraadi seondumine, siis saaks reaktsioon olla vaid ühesuunaline – üks substraadipaar, nt ATP ja PGA, indutseeriks sulgumise, teise tekkimine (ADP ja BPGA) indutseeriks avanemise.

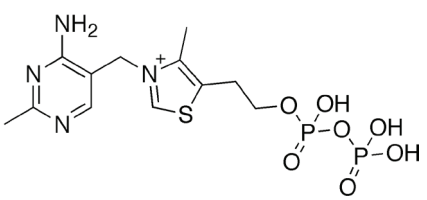
Niimoodi toimuv fosfaatrühma ülekandumine on energeetiliselt allamäge glükolüüsi suunas, kuid vastumäge fotosünteesi suunas. Asi on selles, et reaktsioonis toimub teise fosfaatrühma ülekanne PGA-le, mis fosfoanhüdriidsidemega kinnitub C1 juures. Seal aga on fosfaadiga seotud seisundi energiatase kõrgem kui C3 juures fosfoestersidemega kinnituval fosfaadil. C1 fosfaat on BPGA-s seotud nõrgemini kui ATP-s, seetõttu on PGA kinaasi reaktsiooni tasakaal ATP tekke suunas nihutatud, mis on fotosünteesi jaoks ebasoodne. Reaktsiooni kulgemiseks fotosünteesi suunas on vajalik hoida PGA ja ATP kontsentratsioon kõrgel ning tekkinud BPGA kontsentratsioon tuleb hoida madalal, seda GAP-dehüdrogenaasi abiga kiirelt defosforüülides.

6.13. Transketolaas

Fotosünteesis on transketolaas tähtis ensüüm Calvini-Bensoni tsükli RuBP regeneratsiooni ahelas, kus see lõikab 2C ketogruppe pikema ahelaga suhkrufosfaatidelt ja tõstab need ümber 3C trioosfosfaatidele, niimoodi sünteesides 5C suhkrufosfaate. Seesama ensüüm osaleb kõigis organismides süsiniku oksüdeerimise pentoosfosfaatsel rajal, mis oma põhimõttelt on sarnane Calvini-Bensoni tsükli pöördega. Nii nagu paljusid teisigi ensüüme, on ka transketolaasi põhjalikumalt uuritud just heterotroofsetes organismides.

Pärmi transketolaas on homodimeer 74 kDa alaüksustest, mille reaktsioonitaskud asetsevad alaüksuste vahelises lõhes. Reaktsiooni aktiivne kofaktor on valgu reaktsioonitaskusse seotud tiamiinpürofosfaat TPP – see on vitamiini B_1 derivaat, tuntud ka kui *kokarboksülaas* (joonis 6.38), mille pürimidiinirõngas on sügaval valgu hüdrofoobses osas, tiasoolirõngas aga on eksponeeritud reaktsioonitaskusse sisenevale substraadile.

Tiamiinpürofosfaat katalüüsib pöörduvat karboksüülimisreaktsiooni, milles ülekantavaks ei ole mitte 1C ühend



Joonis 6.38. Tiamiinpürofosfaadi keemiline struktuur. Pürimidiini ringahel on ühendatud tiasooli ringahelaga, millega on seotud difosfaat.

nagu CO_2, vaid ülekantav rühm lõigatakse ühelt substraadilt, katkestades C–C-sideme, mis seob karbonüülrühma kõrvalasuva karboksüülhappe või alkoholiga. Kuna reaktsioonitasku on kitsas, siis mahub sinna vaid üksainus suhkrufosfaat, mis kinnitub fosfaadi kaudu. Ensüümiga seotud tiamiindifosfaat on spetsiifiline suhkru hüdroksüülrühmade stereokonfiguratsiooni suhtes, mis ketoosidoonori C3 ja C4 juures peavad asuma D-*threo* konfiguratsioonis, olles vastavuses nende rühmade paigutusega aldoosaktseptori C1 ja C2 juures.

Katalüüs algab deprotoneerimisega TPP tiasoolirõngas, kus moodustub karbanioon. Viimane seondub doonorsubstraadi karbonüüliga, katkestades sideme doonori C2 ja C3 vahel. Eraldatud ketofragment jääb kovalentselt seotuks TPP tiasoolirõnga C2 süsinikuga (tiasooli C2 asub N ja S vahel). Nüüd doonorsubstraat eraldub, vabastades koha aktseptorsubstraadile. Viimane võib olla juhuslikult ükskõik missugune sobiva stereokonfiguratsiooniga suhkrufosfaat, sh ka just äsja vabanenu, aga see juhus protsessi edasi ei vii. Kui siseneb mõni teine sobiv aktseptorsubstraat, siis kandub TPP-seotud ketofragment sellele. Süsiniku taandamise tsüklit lahti mõtestades oligi peamine raskus selles, et transketolaas segas ^{14}C-märgitud ketorühmad segi, raskendades molekulide muundumise järjekorra määramist.

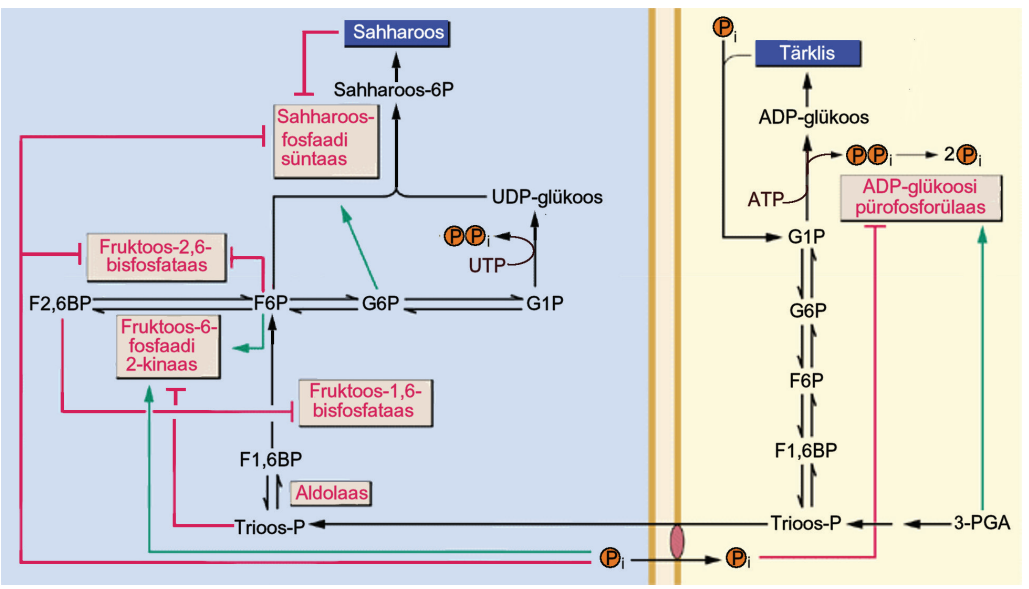
6.14. Fotosünteesi lõpp-produktide süntees

Fotosünteesi lõppsaagis on sahharoos ja tärklis, saagiseks võib lugeda ka kloroplastist eksporditud 3-PGA, mis tsütosoolis võib siseneda glükolüüsirajale või olla lähteaineks hingamise Krebsi tsüklis. Eespool juba märkisime, et Calvini-Bensoni tsükkel on iseregenereeruv süsteem. See tähendab, et iga kolme Rubisco poolt seotud CO_2 kohta võib eksportida ühe trioosfosfaadi, aga tingimata ei pea seda tegema. Olukorras, kus eksporditakse vähem kui assimileeritakse, hakkab kloroplastis ringlevate suhkrufosfaatide üldkogus kasvama, vastupidises situatsioonis, kus assimileeritakse vähem kui eksporditakse, suhkrufosfaatide tase langeb. Kui öösel pimedas jätkata produkti eksportimist, võiks hommikuks tsükli vaheainete taseme viia lausa nulli. Osmootses mõttes poleks see probleem, sest fosfaatestrite asemel on kloroplasti stroomas nüüd vaba fosfaat, mille osmootne rõhk on enam-vähem seesama mis suhkrufosfaatidelgi oleks (mono- ja bisfosfaatide suhte täpsusega). Halb on aga see, et kui päike hommikul paistma hakkab, ei ole üldse ribuloos-1,5-bisfosfaati ja seda pole võimalik ka valmistada, sest puuduvad kõik selleks vajalikud lähteained.

Iseregenereeruvas süsteemis ei ole võimalik fotosünteesi nullist alustada, niisamuti nagu investeerimiskonto ei hakka kasvama nullist, vaid mingi algsumma tuleb arvele panna – ja mida suurem see on, seda kiirem on kasv. Calvini-Bensoni

tsüklis tõesti puudub täpne stöhhiomeetriline seos sissetulekute ja väljaminekute vahel – miski ei kindlusta, et kui 3 CO_2 sai seotud, siis nüüd peab ühe GAP kloroplastist P_i vastu välja vahetama. Pigem on kontrolli all üldine olukord: eksportivate radade jõudlust vähendatakse, kui fosforhappe-estrite kontsentratsioon kloroplastis langeb allapoole mingit kriitilist piiri. Enne aga, kui süveneda regulatsiooniprotsessidesse, tutvume lähemalt fotosünteesi lõpp-produktide – sahharoosi ja tärklise – sünteesi radadega.

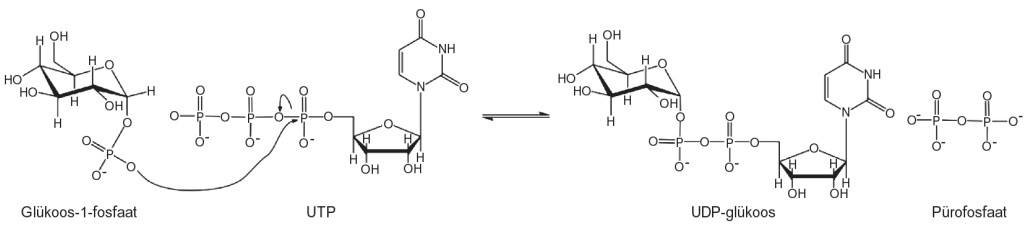
Sahharoosi ja tärklise sünteesi rajad on paljuski sarnased, aga selle vahega, et tärklis sünteesitakse kloroplastis ja jääb sinna, sahharoos sünteesitakse tsütoplasmas trioosfosfaatidest, mis on fosfaaditranslokaatori kaudu kloroplastist saabunud. Tuletagem meelde, et fosfaaditranslokaator (joonis 6.14) on valksüsteem kloroplasti membraanis, mis vahetab trioosfosfaadi anorgaanilise fosfaadi P_i vastu. Kuna vahetuvad ka paarid P_i/P_i ja T3P/T3P, jäävad neto-transpordis konkurentselt domineerima partnerid, mille kontsentratsioonide erinevus strooma ja tsütosooli vahel on suurim. Nii et kui stroomas on palju trioosfosfaate ja vähe P_i-d, tsütosoolis aga vähe trioosfosfaate ja palju P_i-d, siis võib julgelt öelda, et translokaator vahetab T3P stroomast P_i vastu tsütosoolist.



Joonis 6.39. Sahharoosi ja tärklise sünteesi rajad (mustad nooled). Lühendid: 3-PGA – fosfoglütseerhape; TrioosP – trioosfosfaadid; F1,6BP – fruktoos-1,6-bisfosfaat; F2,6BP – fruktoos-2,6-bisfosfaat; F6P – fruktoos-6-fosfaat; G6P – glükoos-6-fosfaat; G1P – glükoos-1-fosfaat; P_i – anorgaaniline fosfaat; PP_i – pürofosfaat. Reguleeritavad ensüümid on näidatud lilla kirjaga, lillad jooned näitavad inhibiitor-metaboliiti, rohelised jooned aktivaator-metaboliiti.

Sahharoosi süntees toimub tsütosoolis biokeemiakursusest tuntud glükoneogeneesi rada mööda (joonis 6.39, vaata ka alajaotus 7.11 joonis 7.38). Kõigepealt viib *trioosfosfaadi isomeraas* GAP ja DHAP tsütosoolis tasakaalu, siis kondenseerib *aldolaas* kaks neist omavahel, moodustades fruktoos-1,6-bisfosfaadi – nii nagu see toimub kloroplastiski. Bisfosfaat defosforüülitakse otsekohe *fruktoos*-1,6-*bisfosfataasi* abiga. Tekkinud fruktoos-6-fosfaat isomeriseerub glükoos-6-fosfaadiks ja edasi kantakse fosfaadijääk *fosfoglükomutaasi* abiga C6 juurest C1 juurde. Viimases ensüümis osaleb fosforüülitud seriin, mis kõigepealt kannab oma fosfaadi substraadile, moodustades glükoos-1,6-bisfosfaadi vaheproduktina. Reaktsiooni teises faasis kandub glükoosi 6C juures seotud fosfaatrühm seriinile, taastades ensüümi esialgse oleku.

Polüsahhariidide sünteesil – olgu see siis tselluloos või tärklis, nagu allpool näeme, kuid isegi ka disahhariidi sünteesil, nagu seda on sahharoos – glükosiidse sideme sünteesil kasutatakse glükosüüli doonorina aktiveeritud suhkruid, UDP-glükoosi ja ADP-glükoosi. Sahharoosi sünteesil toimib selles etapis ensüüm UTP *glükoos-1-fosfaat uridülüültransferaas* ehk *UDP-glükoosi pürofosforülaas*, mille abiga glükoos-1-fosfaadi fosfaatrühm atakeerib UTP α- ja β-fosfaadi vahelist fosfoanhüdriidsidet, võttes endale β-fosfaadi rolli (joonis 6.40).



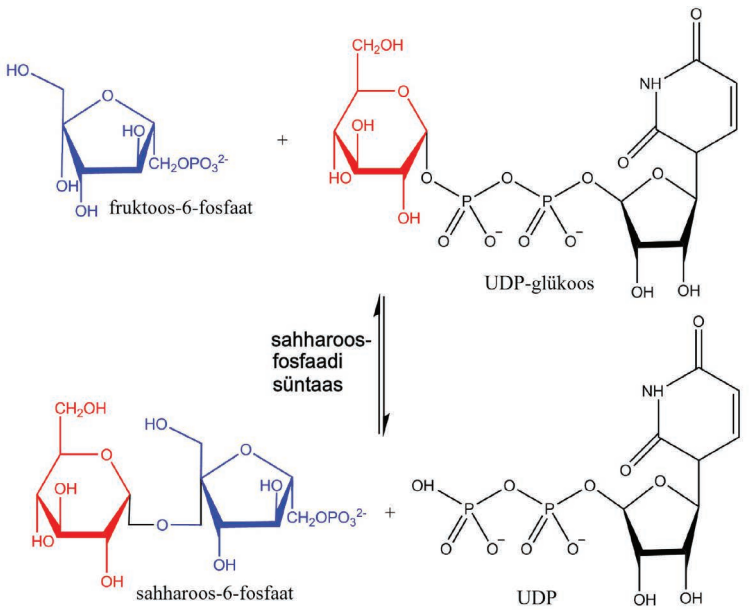
Joonis 6.40. UDP-glükoosi pürofosforülaasi reaktsiooni põhimõte.

Reaktsioon ise on hästi pöörduv, kuid eraldunud pürofosfaadi kiire hüdrolüüs muudab selle tagasipöördumise võimatuks. Ahela järgmine aste ongi disahhariidi moodustumine *sahharoosfosfaadi süntaasi* abil: UDP asendub fruktoos-6-fosfaadiga UDP-glükoosi koosseisus (joonis 6.41).

Ka see reaktsioon on hästi pöörduv, kuid *sahharoosfosfaadi fosfataasi* kiire sekkumine takistab seda, lõpetades raja sahharoosi kogunemisega.

Tärklis on fotosünteesi teine lõppprodukt. Tärklis koguneb kloroplastides päeval, kui fotosünteesi kiirus ületab assimilaatide vajaduse taimes (joonis 6.42).

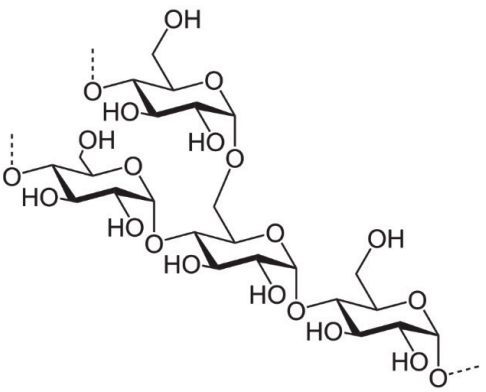
Tärklis on polüsahhariid, mille peamised komponendid on amüloos ja amülopektiin (joonis 6.43).



Joonis 6.41. Sahharoosfosfaadi sünteesi põhimõte.



Joonis 6.42. Päeval koguneb tärklis terakestena kloroplastides.



Joonis 6.43. Tärklis on polüsahhariidide amüloosi (20–25%) ja amülopektiini segu. Amüloosis on glükoosi molekulid seotud C1–C6-vaheliste 1,6-glükosiid-sidemetega (pildil ülemine molekul), amülopektiinis on glükoosi molekulid seotud C1–C4-vaheliste 1,4-glükosiid-sidemetega (alumine kolmest molekulist rida).

Tärklise biokeemilise sünteesiraja algus on kloroplastis olemas juba osana Calvini-Bensoni tsüklist, kus fruktoos-6-fosfaat oli vajalik kui ketorühma doonor pentooside sünteesiks. Ribuloos-1,5-bisfosfaadi resünteesi tarbeks kasutamata jäänud fruktoos-6-fosfaat aga metaboliseerub gükoos-6-fosfaadiks ja edasi glükoos-1-fosfaadiks nendesamade ensüümide abil, mis toimivad sahharoosigi sünteesi puhul. Erinevus tuleb sisse aga selles, et UTP asemel seondub glükoosiga ATP, kuigi reaktsiooni mehhanism on samasugune nagu näidatud joonisel 6.40. *Tärklise süntaas* lükib järjekordse ADP-glükoosi tärklisepolümeeri – amülopektiini keemiline nimetus on 1,4-alfa-D-glükosüül – koosseisu:

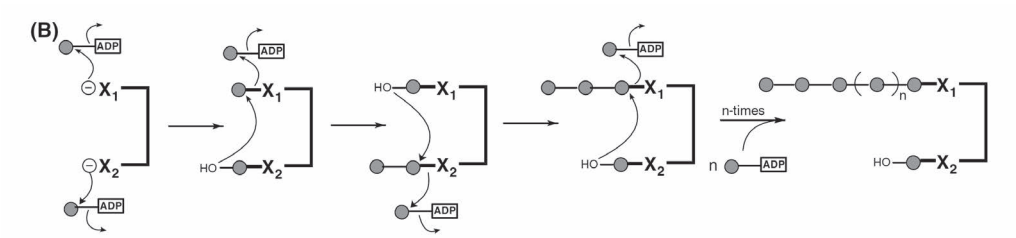
ADP-gükoos + $(1,4\text{-alfa-D-glükosüül})_n \rightarrow$ ADP + $(1,4\text{-alfa-glükosüül})_{n+1}$.

Glükogeeni sünteesil loomorganismides lisatakse uusi glükoosiühikuid vähemalt nelja glükoosi pikkuse „praimeri“ juurde. Tärklise sünteesi peab aga sageli alustama nullist – näiteks juhul, kui selle varud on hommikuks täielikult ammendunud. Seda võimaldab *kahetaskuline tärklise süntaas* (joonis 6.44).

Edasi tuleb nüüd mõista, kuidas nende kahe lõpp-produkti sünteesi kiirust reguleeritakse niimoodi, et produktide sünteesi kogukiirus oleks päeval pidevalt võrdne CO_2 sidumise kiirusega ja et tärklist oleks õhtuks sünteesitud just nii palju, kui seda jõuab öösel taime kasvuks ära kasutada.

6.15. Fotosünteesi produktide sünteesi regulatsioon

Metabolism on keeruline biokeemiliste reaktsioonide kompleks, mida kontrollivad valgud – ensüümid. Elusorganismi funktsioonide hoidmist vastavuses väliskeskkonna pidevalt muutuvate teguritega nimetatakse *homöostaasiks*. Homöostaatilised regulatsioonid toimivad



Joonis 6.44. Kahetaskuline amülopektiini ahelat jätkav mehhanism. Alguses seonduvad kaks ADP-glükoosi tärklise süntaasi reaktsioonitaskutesse (X1 ja X2). Siis, samaaegselt ADP eraldumisega, ühe glükoosi C4-OH rühm nukleofiilselt atakeerib teise glükosüüli C1 ühikut, tekitades α-(1→4) sideme taskus X2; samal ajal seondub uus ADP-glükoos taskusse X1. Edasi koos ADP eraldumisega tema C4-OH atakeerib juba moodustunud maltosüüli C1 süsinikku taskus X2; taskus X1 moodustub kolmeglükoosiline maltotrioos. Protsess jätkub, pikendades moodustuvat α-(1→4)-seotud amüloosi ahelat, mis ühendub vaheldumisi taskutega X1 ja X2. Substraadi puudumisel võib protsess lõppeda, selle taastumisel praimerit vajamata uuesi alata.

paralleelselt mitmel organisatsiooni tasemel. Geenide transkriptsiooni regulatsioonid määravad RNA hulga, mille alusel toimub translatsioon ühe või teise valgu sünteesiks. Äsjasünteesitud valk on vaid toormaterjal, mille post-translatoorsed modifikatsioonid panevad aluse konkreetsete ensüümide tekkele. Paljud ensüümid vajavad siis veel aktiveerimist, et olla tegelikult võimeline ettenähtud reaktsiooni läbi viima. Allosteeriliselt aktiveerivad või inaktiveerivad ensüüme teiste ensüümide produktid, niimoodi moodustades metabolismi tihedalt seotud võrgustiku. Fotosüntees on üks paremini läbi uuritud näiteid seda selgitamaks.

Nagu öeldud, peaks 5/6 trioosfosfaatidest minema RuBP resünteesiks, 1/6 aga tärklise ja sahharoosi sünteesiks. Süsiniku liialdatud väljavedu lõpetaks fotosünteesi, peatades RuBP regeneratsiooni, produktide liiga tagasihoidlik ärakasutamine aga annaks sama tulemuse teisel põhjusel: fosforestrite hulk kasvab, vaba P_i kättesaadavuse vähenemine hakkab ATP sünteesi kiirust piirama, viies selle lõpuks nulli lähedale. Uuringud, mis viidi läbi peamiselt spinati lehtedest eraldatud kloroplastidega, näitasid, et ADP-glükoosi pürofosforülaas (AGPaas) reguleerib tärklise sünteesi kiirust peamiselt *allosteeriliste regulaatorite* (vaata ka alajaotus 7.11) mõju kaudu (joonis 6.39). Väga järsult aktiveerib seda ensüümi 3-PGA, inhibeerib aga P_i, mille tulemusena tärklise süntees kiireneb, kui Calvini-Bensoni tsükli vaheainete hulk suureneb kloroplasti stroomas. Sellega sarnane, kuigi mõnevõrra keerukam mehhanism kontrollib sahharoosi sünteesi kiirust tsütoplasmas.

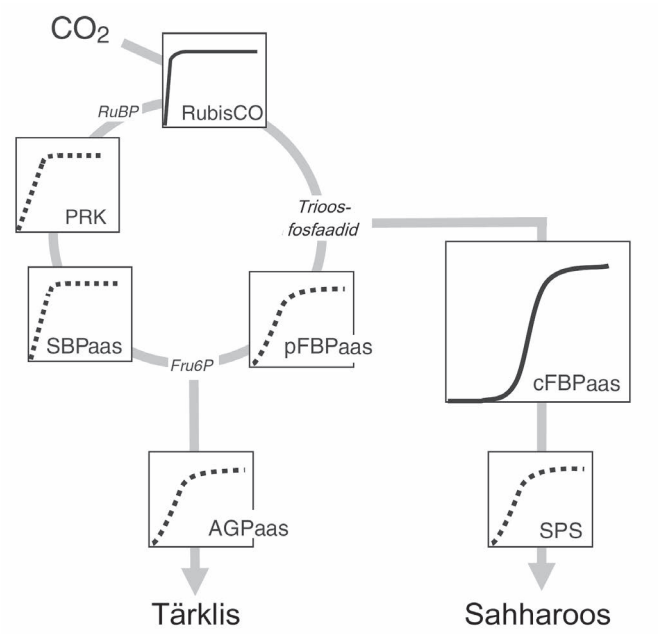
Lehtedest eraldatud kloroplastidega tehtud katsetest selgus, et sahharoosi sünteesil on pudelikaelaks *tsütoplasma fruktoos-1,6-bisfosfataas* (cF1,6BPaas), mille regulatsioonis mängib võtmerolli substraadi analoog *fruktoos-2,6-bisfosfaat*. Alguses peeti seda allosteerilist regulaatorit „valevõtmeks", mis blokeerib reaktsioonitasku, konkureerides õige substraadi fruktoos-1,6-bisfosfaadiga. Mõõtmised aga näitasid, et see regulaator mõjutab ensüümi kineetikat viisil, mis ei ole vastavuses konkurentse substraadi toimega: vähe oli mõjutatud küll maksimumkiirus V_m, nii nagu konkurentse inhibitsiooni puhul oodata on, kuid kineetilise kõvera kuju muutus Michaelise-Menteni tüüpi hüperboolsest tugevasti sigmoidaalseks (S-sarnane kineetika).

„Valevõtme" idee lükkasid kindlalt ümber tulemused, mis saadi sedasama reaktsiooniastet uurides glükolüüsil. Seal vajab seesama aste ATP energeetilist abi, millise reaktsiooni viib läbi fruktoos-6-fosfaadi kinaas. Ootamatult osutus aga F2,6BP allosteeriliseks regulaatoriks ka sellele kinaasile, mistõttu valevõtme mehhanism tuli unustada, otsides teisi allosteerilise regulatsiooni võimalusi (vaata lõik 7.12.4).

Fruktoos-2,6-bisfosfaati sünteesivad fruktoos-6-fosfaadist ja ka lagundavad omaette ensüümid *fruktoos-6-fosfaadi 2-kinaas* ja F2,6BP *fosfataas*, mis ise alluvad allosteeriliste regulaatorite tugevale toimele: 3-PGA inhibeerib ja

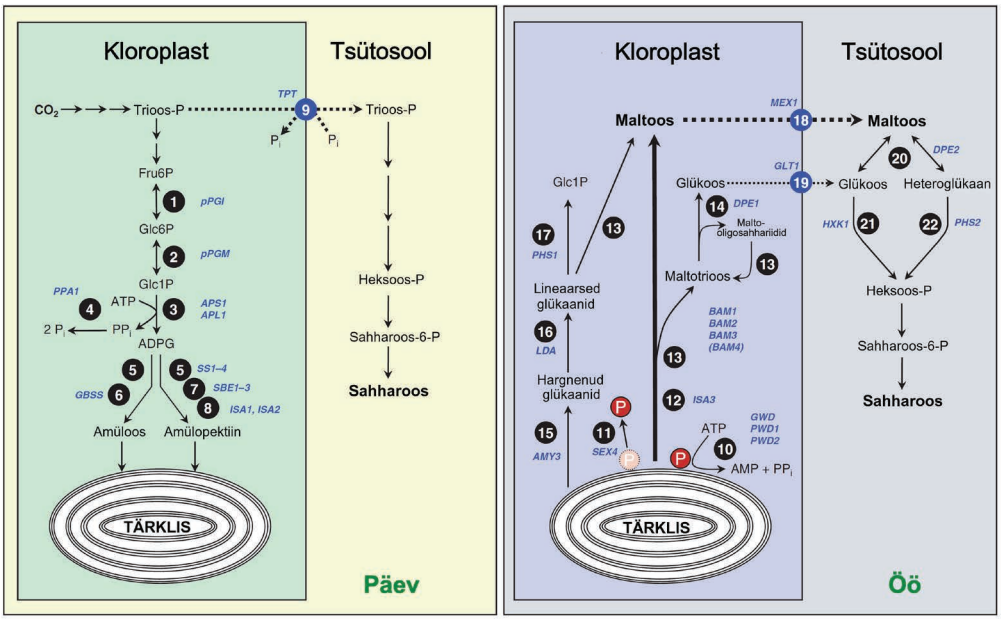
P_i aktiveerib F2,6BP sünteesi, kusjuures needsamad metaboliidid toimivad vastupidiselt F2,6BP fosfataasile – P_i inhibeerib ja 3-PGA aktiveerib seda (joonis 6.39). Seega toimivad trioosfosfaadid ja vaba fosfaat sahharoosi sünteesile kokkuvõttes samasuunaliselt nagu tärklise sünteesilegi: mida rohkem on fosforestreid ja vähem vaba fosfaati, seda kiiremini püütakse suhkrut sünteesida. F1,6BP-aasi sigmoidaalne kineetika pluss selle regulatsioon F2,6BP kaudu võimaldab sahharoosi sünteesi suhteliselt järsult sisse lülitada, niipea kui fosforestrite kontsentratsioon – eelkõige PGA ja trioosfosfaatide tase – ületab *teatud lävendi*.

Fosforestreid sai nimetatud siin üldisemalt sellepärast, et nii 3-PGA-l kui ka trioosfosfaatidel GAP ja DHAP on samasuunaline reguleeriv toime, kuigi PGA mõjub järsemalt tärklise sünteesile, trioosfosfaadid aga sahharoosi sünteesile. Sahharoosi sünteesi ahelas on veel teinegi reguleeritava kiirusega toimiv aste: sahharoosfosfaadi süntaasi aktiveerib allosteeriliselt glükoos-6-fosfaat ja inhibeerib P_i – see mehhanism toimib valgu fosforüülimise kaudu. Joonis 6.45 annab ülalöeldust skemaatilise pildi.



Joonis 6.45. Sahharoosi ja tärklise sünteesi reguleerivad ensüümid. Ikoonid näitavad kvalitatiivselt ensüümide aktivatsiooni kõveraid sõltuvalt ATP/ADP (Rubisco), NADPH/NADP (PRK, SBPaas) ja süsiniku taandamise Calvini-Bensoni tsükli vaheproduktide tasemest (cFBPaas, AGPaas, SPS). Suur ikoon kujutab tsütosoolset fruktoos-1,6-bisfosfataasi.

Plastiidne ja tsütosoolne FBP-aas mõlemad konkureerivad kloroplasti trioosfosfaadile, kuigi vahendatuna fosfaaditranslokaatori ja kloroplasti ning tsütosooli aldolaaside poolt. Mõlemal on sigmoidaalne kineetiline kõver, kuid tsütosoolse ensüümi regulatsioon F2,6BP abil annab talle kindla eelise alles siis, kui tsükli vaheainete kontsentratsioon on kõrge ja fotosüntees käib juba täiel kiirusel. Madala fosforestrite kontsentratsiooni juures metaboliseerub enamik neist läbi plastiidse FBP-aasi, võimaldades RuBP täielikumat regeneratsiooni. Tärklise süntees konkureerib aga RuBP regeneratsiooniga sedoheptuloos-1,7-bisfosfataasi (SBPaasi) juures. Voogude hargnemine toimub küll plastiidse fruktoosfosfaadi



Joonis 6.46. Tärklise süntees ja lagundamine taimelehtedes. Tärklis sünteesitakse kloroplastides päeva jooksul, kasutades materjalina fruktoosfosfaati Calvini-Bensoni tsüklist. Öösel tärklis laguneb hüdrolüütiliselt peamiselt maltoosiks, vähemal määral glükoosiks. Need eksporditakse tsütosooli, kus kasutatakse mitokondriaalsel hingamisel, peamiselt aga konverteeritakse sahharoosiks, mis transporditakse kasvavatesse organitesse. Numbritega on tähistatud järgmised ensüümid: 1 – plastiidne fosfoglükoosi isomeraas; 2 – plastiidne fosfoglükomutaas; 3 – ADP glükoos-pürofosforülaas; 4 – pürofosfataas; 5 – lahustuv tärklise süntaas; 6 – granulaarne tärklise süntaas; 7 – tärklise hargnemisensüüm; 8 – isoamülaas (hargnemisi lõhkuv ensüüm); 9 – trioosfosfaadi translokaator; 10 – glükaan-vesi dikinaas ja fosfoglükaan-vesi dikinaas (siin punane P_i seotakse glükaani); 11 – fosfoglükaani fosfataas (siin seotud P_i vabaneb); 12 – isoamülaas (hargnemisi lõhkuv ensüüm); 13 – β-amülaas; 14 – plastiidne disproportsioneeriv (*disproportionating*) ensüüm; 15 – α-amülaas; 16 – äärmine (*limit*) dekstrinaas; 17 – plastiidne glükaani (tärklise) fosforülaas; 18 – maltoosi transporter; 19 – glükoosi transporter; 20 – tsütosoolne disproportsioneeriv ensüüm; 21 – heksokinaas ja glükokinaas; 22 – tsütosoolne glükaani fosforülaas. Siniste tähtedega on tähistatud geenid, mis kodeerivad tähtsamaid ensüüme ja transportereid.

juures (joonised 6.11 ja 6.12), kuid konkureerivad ahelad on esialgu pöörduvalt tasakaalus kuni esimese mittepöörduva astmeni, milleks on ADP-glükoosi pürofosforülaas (AGP-aas) tärklise sünteesil ja SBP-aas RuBP resünteesil. AGP-aas aktiveerub järsult madala P_i juures, siis kui fosforestrite kontsentratsioon on juba kõrge.

Tärklise sünteesi ja lagundamise reaktsioonide õigesse tasakaalu reguleerimine oli kaua arusaamatu. Glükoosi sidumine tärklisesse toimub tärklise süntaasi ja hargnemisensüümi abil (joonis 6.46).

Sobivas koostöös valmistavad need ensüümid segu, mis koosneb lineaarsest α(1-4)-glükaanist amüloosist ja hargnevast α(1-4),(1-6)-glükaanist amülopektiinist. Eriline tärklise süntaas 4 määrab tärkliseterade arvu kloroplastis. Tärklise lagundamise rada on kloroplastis põhimõtteliselt erinev sellest rajast näiteks viljaterades ja kartulimugulates. Rada algab sellega, et β-amülaasid ja plastiidsed hargnemisensüümid mõjuvad tärklise tera pinnal. Tekkinud glükaanid reorganiseeritakse disproportsioneeriva ensüümi DPE1 abil nii, et peamiseks produktiks on maltoos ja veidi glükoosi. Maltoos eksporditakse kloroplastist eksporteri MEX1 abil tsütosooli, kus see metaboliseerub edasi sahharoosiks. Üks ootamatu leid tärklise lagundamist uurides oli, et ajutine fosforüülimine/defosforüülimine on obligatoorne vaheetapp otse lagundamise algfaasis. Fosforüülivaks ensüümiks on seejuures glükaan-vesi dikinaas (GWD) või fosfoglükaan-vesi dikinaas (PWD) ja defosforüülivaks fosfoglükaani defosforülaas (SEX4).

Tärklise süntees ja selle lagundamine tuleb hoida homöostaatilises tasakaalus fotosünteesi võimekuse ja taime kasvu poolt avaldatava nõudlusega. Sellest me juba rääkisime, kuidas ADP-glükoos-pürofosforülaasi (AGP-aasi) aktiivsust allosteeriliselt reguleeritakse vastavuses fosforestrite ja vaba P_i kontsentratsiooniga kloroplastis. See regulatsioon toimub arvestades vaid fotosünteesi hetkeseisu, mitte aga tasakaalu üle kogu ööpäeva. Võimalik, et keerukamas, pika perioodiga regulatsioonis osaleb hiljem avastatud AGP-aasi redoksregulatsioon, mis mõningal määral tunnetab päeva jooksul avanevaid fotosünteesivõimalusi, olles võimeline AGP-aasi aktiivsuse ööseks ka täiesti nullima. Katsed on näidanud, et kui vastu hommikut jäävad kasvuprotsessid süsinikunälga, aktiveerub AGP-aas järgneval päeval tugevamalt. Siin võivad kaasa aidata ka „sahharoositundlik molekul" Trep6 ja proteiinikinaas SNRK1, mille osalus tärklise sünteesi regulatsioonis on empiiriliselt leitud. Geneetilisel tasemel avaldub ööpäevane regulatsioon APL perekonna ekspressioonis, mis kodeerib AGP-aasi suurt alaüksust.

Meie arusaamad regulatsioonist tärklise lagundamisel on tegelikult isegi piiratumad kui selle sünteesil. Nagu ikka, on esimeseks kahtlusaluseks raja esimesed astmed, seega *glükaani fosforüülimine/defosforüülimine*. Niisuguse regulatsiooni avastamine imetajate gükaani metabolis-

mis annab julgust loota sedasama ka taimedes. Nii ongi leitud, et mõned tärklise lagundamise raja ensüümid – näiteks β-amülaasid – on redoksreguleeritavad. Ja seda mitte otseses vastavuses strooma redoksseisundiga, vaid redoksaktivatsiooni tugevus on moduleeritav tsirkaadses (ööpäevases) rütmis. Näiteks tärklise ja maltoosi tasemed jätkasid oma tsirkaadset rütmi ka pärast seda, kui taim pandi pidevasse valgusesse. Kui aga vähendati päeva pikkust, lülitades valguse enneaegselt välja, siis tärklise lagundamise kiirus vähenes pärast seda otsekohe – nii nagu oleks taim mõistnud, et kui öö saabub varem, siis saab ta olema pikem ja tärklist tuleb kasutada vastavalt aeglasemalt.

6.16. C_4-fotosüntees

6.16.1. C_4-metabolism on keemiline süsihappegaasi pump

Calvini-Bensoni tsükli kaudu toimuvat CO_2 sidumise protsessi nimetatakse C_3-fotosünteesiks selle järgi, et CO_2 sidumisele järgnev esimene kromatograafiliselt detekteeritav vaheaine on kolmesüsinikuline 3-fosfoglütseraat. See tehti kõigepealt kindlaks rohevetikates nagu klorella, kuid leidis kinnitust ka väga paljudes lehttaimedes. Ometi hakkas juba 1950. aastate teisel poolel ilmuma teateid, et kiiresti ilmub ^{14}C märge ka mõnes teises aines peale 3-PGA, kuid enamasti peeti seda Calvini-Bensoni tsükli kiire töö tulemuseks. Nõukogude Vene teadlane Juri Karpilov (1931–1977) väitis 1960. aastal esimesena kindlalt, et maisi lehtedes C_4-ühend *malaat* ja selle kõrval ka *aspartaat* on fotosünteetilise CO_2 assimilatsiooni esimene produkt. Kahjuks jäi selle huvitava fakti tähendus tema poolt edasi arendamata, küll aga tegelesid sellega põhjalikult austraallased Marshall Davidson Hatch (sündinud 1932) ja Charles Roger Slack (1937–2016). Peamiselt tänu nendele tekkis arusaam C_4-metabolismist – et see on abistav lisand Calvini-Bensoni avastatud tsüklile.

Süsihappegaasi siduv Rubisco ensüüm mängib C_3-fotosünteesis pearolli, aga nagu teame, on tal puudusi. Kõigepealt on tema afiinsus süsihappegaasi suhtes üsna madal, poolküllastus-kontsentratsioon $K_m(CO_2)$ = 10 μM. See tähendab, et isegi õhus oleva 16 μM CO_2 kontsentratsiooni juures ei tööta see ensüüm veel maksimaalse kiirusega, rääkimata siis fotosünteesi ajal kloroplastis stabiliseeruvast kontsentratsioonist, mis difusioonitakistuste tõttu langeb alla 5 μM. Isegi ensüümi maksimaalkiirus V_m, mida niikuinii kätte ei saa, oleks Rubisco reaktsioonitaskul ainult 5 s^{-1}. Fotosünteesi kiirendamiseks peavad taimed Rubiscot sünteesima nii suures koguses, et sellest on saanud „universumi levinuim valk". Rubisco teine suur puudus on tema madal spetsiifilisus, mistõttu RuBP-ga võib seonduda süsihappegaasi asemel õhuhapnik. Sellega arvestades on loodus küll leiutanud fotohingamise glükolaadiraja, kuid siiski toob see kaasa süsiniku suure kao.

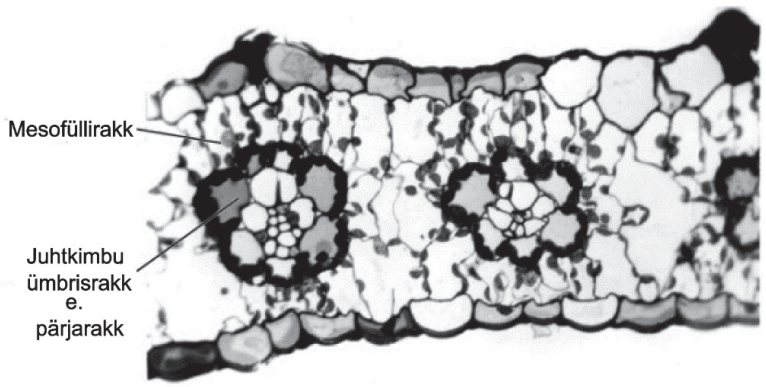
Kas siis looduses tõesti ei ole võimalik mõni teine karboksülaas, millel oleks CO_2 suhtes palju suurem afiinsus ja mis oleks tema suhtes spetsiifiline? Süsihappegaas on kahjuks väike, inertne ja iseloomutu molekul, nii et seda kinni püüda ja mõne teise molekuli külge siduda ei ole lihtne. Ja ega Rubisco polegi ju karboksülaas selle sõna täpses mõistes, vaid pigem enolaas, mis viib RuBP molekuli enoolvormi, millega CO_2 või O_2 seonduvad ilma ensüümi keemilise abita – ensüüm hoiab neid substraate vaid reaktsiooniks vajalikus läheduses.

Loodus leidis parema karboksülaasi küll, kuid olemasolevate ensüümide abil ei olnud selle saadusest võimalik suhkrut valmistada. Sellepärast tuli minna kompromissile: uut karboksülaasi sai kasutada süsihappegaasi ettepumpamiseks Rubiscole, et see saaks töötada täiel kiirusel nii kõrge CO_2 kontsentratsiooni juures, mis ei anna hapnikule enam võimalust RuBP oksügeenimiseks. Suhkrud sünteesitakse ikkagi tuntud mehhanismi abil, niisama nagu see käib C_3-fotosünteesis. Seega, C_4-fotosüntees on olemuselt keemiline CO_2 pump. Fotosüntees ise käib ikka vanal C_3-viisil, kuigi pumba kasutamisest tulenevate erinevustega.

CO_2 kontsentratsiooni tõstetakse keemilisel viisil niiviisi, et raku välispinnale lähemal olevates rakkudes see seotakse suure afiinsusega vähepöörduvalt mingi kanduriga, sellega seotult viiakse lehes sügavamale, Rubisco lähedale, ja seal – jällegi vähepöörduvalt – eraldatakse kandurist. Vähepöörduvate reaktsioonide vahendusel on reaktsiooniahela saadusena tekkinud kõrge kontsentratsiooniga CO_2 ikkagi *keemilises tasakaalus substraadina toimiva madala kontsentratsiooniga CO_2-ga*, aga seda tugevasti allamäge, vabaenergia kahanedes.

Arusaadavalt vajab niisugune mehhanism välist energialisa, et kindlustada mõlema astme pöördumatus. Süsihappegaasi ei ole aga mingit mõtet pumbata sinnasamasse lähedale, kus ta väliskeskkonnast seotakse, sest see oleks „oma saba söömine“ – mingi hulk süsihappegaasi lihtsalt ringleks kohapeal. Läheainena toimiv CO_2 tuleb kinni püüda kompartmendis (organismi mingis piiratud osas), kus see välisõhust difusiooni teel hästi kättesaadav on, saadusena toimiv CO_2 aga vabastada teises kompartmendis, kust see välisõhku tagasi difundeeruda enam ei saa. C_4-taimede lehtedel on sellele tingimusele vastav eriline nn Kranz-anatoomia, mille näiteks on maisilehe ristlõige (joonis 6.47).

Poorselt paiknevad *mesofüllirakud* on välisõhuga ühendatud õhulõhede kaudu niisamuti nagu C_3-taimedeski. Süsihappegaasi kontsentratsioon nendes on heal juhul umbes 5 µM, veepuudusel aga õhulõhed osaliselt sulguvad, mille tulemusena võib CO_2 kontsentratsioon mesofüllirakkudes langeda 1 µM tasemele. Mesofüllirakkudes seotakse CO_2 orgaanilisse happesse, mis kandub edasi *pärjarakkudesse*, kus CO_2 vabastatakse. Pärjarakud ümbritsevad juhtsoonte kimpu, mille kaudu väljuvad lehe fotosünteesi produktid. Pärjarakkudel on paks sein, mis takistab vabaneva



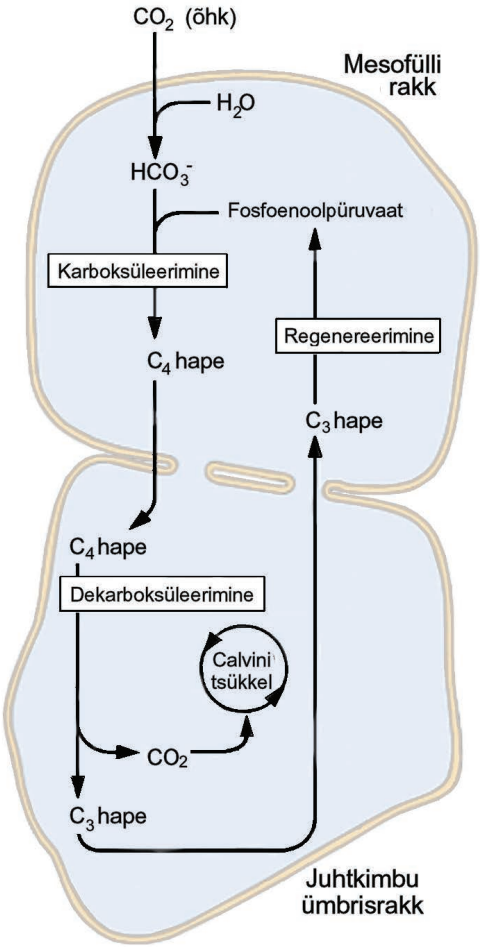
Joonis 6.47. Kranz-anatoomia maisilehes. Poorselt paiknevad *mesofüllirakud* on õhulõhede kaudu hästi ühendatud välisõhuga, *pärjarakud* aga ümbritsevad juhtkiudude kimpu. Mesofülli- ja pärjarakkude vahel on tihe rakukest, millest läbi pääseb vaid plasmodesmide kaudu.

CO_2 difusiooni tagasi mesofülli. Tänu kõrgele kontsentratsioonile 10–20 mM, difundeeruvad asjaosalised orgaanilised happed suhteliselt kiiresti mesofülli- ja pärjarakkude vahel *plasmodesmide* (kitsad kanalid, mille kaudu naaberrakkude tsütoplasma on ühenduses) kaudu. Siiski on pärjarakud mesofüllist nii hästi isoleeritud, et seal umbes 150 µM kontsentratsioonini tõusev CO_2 difundeerub mesofüllirakkudesse tagasi vaid vähesel määral, suuremas osas aga seotakse pärjarakkudes paikneva Rubisco poolt.

Kranz-anatoomia on absoluutselt vajalik C_4-mehhanismi tõhusaks funktsioneerimiseks. Niisuguse anatoomia puudumine on tänini olnud peamine takistus, miks riisitaimesse geneetiliselt sisse viidud C_4-ensüümid ei ole aidanud selle fotosünteesi suurendada.

6.16.2. Fosfoenoolpüruvaadi karboksülaas

C_4-fotosünteesi tähtsaim evolutsiooniline leid on niisugune süsihappegaasi siduv ensüüm, mis töötab efektiivselt palju madalama substraadi kontsentratsiooni juures, kui selleks on võimeline Rubisco: see on *fosfoenoolpüruvaadi karboksülaas*. C_4-metabolismis seotakse CO_2 välisõhust mitte ribuloos-1,5-bisfosfaadile, vaid *fosfoenoolpüruvaadile* (PEP), mis on fosforüülitud 3C orgaaniline hape. Saadusena vabaneb fosfaat ja tekib 4C ühend oksaalatsetaat, mida 6C fruktoosiks redutseerida ja sahharoosiks metaboliseerida ei ole osutunud võimalikuks. Seetõttu piirdubki C_4-tsükkel 3C ja 4C ühenditega, mis ühe süsinikuna kannavad süsihappegaasi: mesofüllirakkudes $3C + C \rightarrow 4C$, edasi liigub 4C ühend pärjarakkudesse, kus dekarboksüülitakse $4C \rightarrow 3C + C$. Järelejääv 3C ühend kan-



Joonis 6.48. C_4-fotosüntees on põhimõtteliselt tavalise C_3-fotosünteesi heaks töötav CO_2 pump. CO_2 seotakse mesofüllirakkudes PEP-karboksülaasi abil fosfoenoolpüruvaadile (PEP), moodustub C_4 hape. Plasmodesmide kaudu viimane difundeerub juhtsoonte kimpu ümbritsevatesse *pärjarakkudesse*, kus C_4 hape dekarboksüülitakse. CO_2 koguneb pärjarakkudes kõrges kontsentratsioonis, sest difusioonitakistus sealt välja on suur. Süsinikust vabanenud C_3-hape difundeerub mesofüllirakkudesse tagasi, kus fosforüülitakse kahe ATP kulul, et uuesti moodustuks süsihappegaasi aktseptor PEP.

dub tagasi mesofülli, kus see fosforüülitakse ja tsükkel algab uuesti (joonis 6.48).

Fosfoenoolpüruvaadi karboksülaasi kõige silmatorkavam erinevus RuBP karboksülaasist on, et tema substraat ei ole mitte tsütosoolis vees lahustunud CO_2, vaid see on bikarbonaatioon HCO_3^-. Bikarbonaat on dissotsieerunud süsihape, mis tekib lahustunud CO_2 hüdreerumisel:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+. \quad (6.9)$$

Rõhutame veel kord, et valemis 6.9 olev CO_2 on vees lahustunud süsihappe*gaas* (joonis 6.7). Kuigi võrrandis 6.9 sisalduvad kaks reaktsiooni järjestikku – CO_2 hüdreerumine ja tekkinud happe dissotsieerumine –, jäetakse praktikas H_2CO_3 vaheseisundina arvestamata, käsitades lahustunud CO_2 ja vee vahelise reaktsiooni saadustena otsekohe bikarbonaat- ja vesinikioone. Tasakaaluolekus kehtivad niisuguse reaktsiooni kohta järgmised massi toime seadusel põhinevad

võrrandid (kontsentratsioone tähistavad kaldkirjas ainenimed):

$$HCO_3^- = \frac{K_c \cdot CO_2}{H^+} \; ; \qquad (6.10)$$

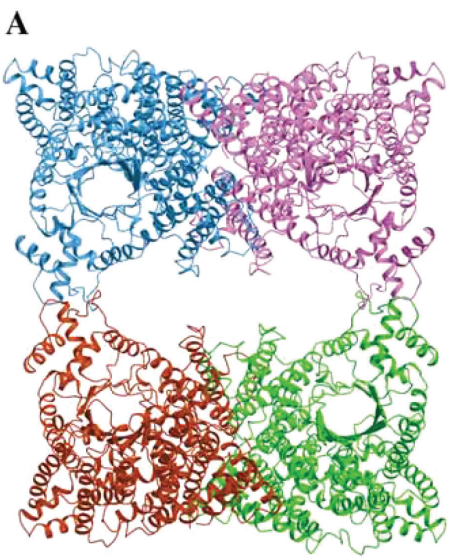
$$CO_2 = \frac{H^+ \cdot HCO_3^-}{K_e} \; . \qquad (6.11)$$

Võrrandites 6.10 ja 6.11 esinev tasakaalukonstant K_e on võrrandi 6.9 osareaktsioonide tasakaalukonstantide korrutis vee kontsentratsiooniga.

Valemid 6.10 ja 6.11 aitavad mõista vees lahustunud süsihappegaasi ja sellest tekkinud bikarbonaatiooni tasakaalulist suhet sõltuvalt H^+ kontsentratsioonist (keskkonna pH väärtusest). Bikarbonaadi dissotsiatsioonikonstandi K_e väärtus valemites 6.10 ja 6.11 on niisugune, et pH = 6,2 juures $H^+ / K_e = 1$ ehk selle pH juures on lahustunud CO_2 ja sellest tekkinud bikarbonaatiooni tasakaalulised kontsentratsioonid võrdsed. Kui H^+ kontsentratsioon väheneb kümme korda, ehk pH = 7,2, siis on tasakaaluline bikarbonaatiooni kontsentratsioon lahustunud CO_2 kontentratsioonist kümme korda kõrgem, veel kümme korda madalama H^+ kontsentratsiooni juures (pH = 8,2) on bikarbonaatiooni kontsentratsioon lahustunud CO_2 konsentratsioonist 100 korda kõrgem.

Kuigi need suhted on imposantselt suured, on uue tasakaalu tekkimine pärast CO_2 kontsentratsiooni või pH muutmist siiski väga aeglane – CO_2 hüdreerumine nõuab mitu minutit. Seda protsessi kiirendav ensüüm *karboanhüdraas* on aga toime poolest üks efektiivsemaid, viies taimerakkudes CO_2 hüdratatsiooni tasakaaluolekusse vaid mõne sekundiga. Niisiis, kui veepuuduse korral poolsuletud õhulõhede taga on rakuvedelikus lahustunud CO_2 konsentratsioon 1 µM, siis pH = 7,2 korral oleks HCO_3^- kontsentratsioon mesofülli rakkudes 10 µM, pH 8,2 juures isegi 100 µM.

Süsihappegaasi ioonse vormi kontsentreerumise energeetiline tõukejõud on veekeskkonna tõmme süsihappes H_2CO_3 seotud vesinikiooni suhtes. Sellel põhineb ka fosfoenoolpüruvaadi karboksülaasi näiliselt kõrge afiinsus lahustunud CO_2 kontsentratsiooni suhtes, kuigi tasakaalulise bikarbonaadi suhtes ei pruugi see sugugi erakordselt afiinne olla. Sedasama jõudu kasutavad ka vetikad merevees, kus pH väärtus on veidi aluseline.

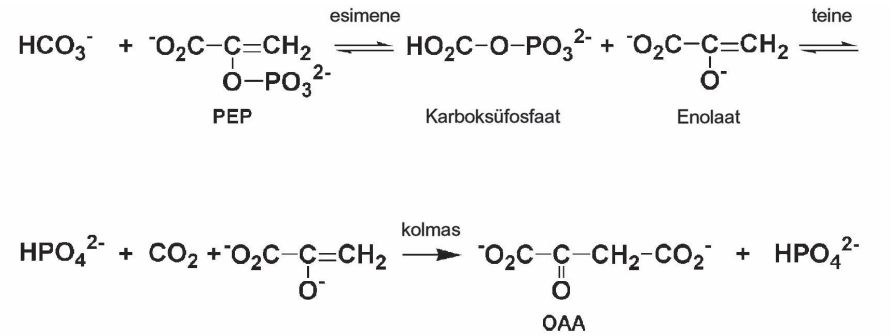


Joonis 6.49. Maisi fosfoenoolpüruvaadi karboksülaas koosneb neljast identsest umbes 100 kD alaüksusest, mis kokku moodustavad ühe reaktsioonitasku.

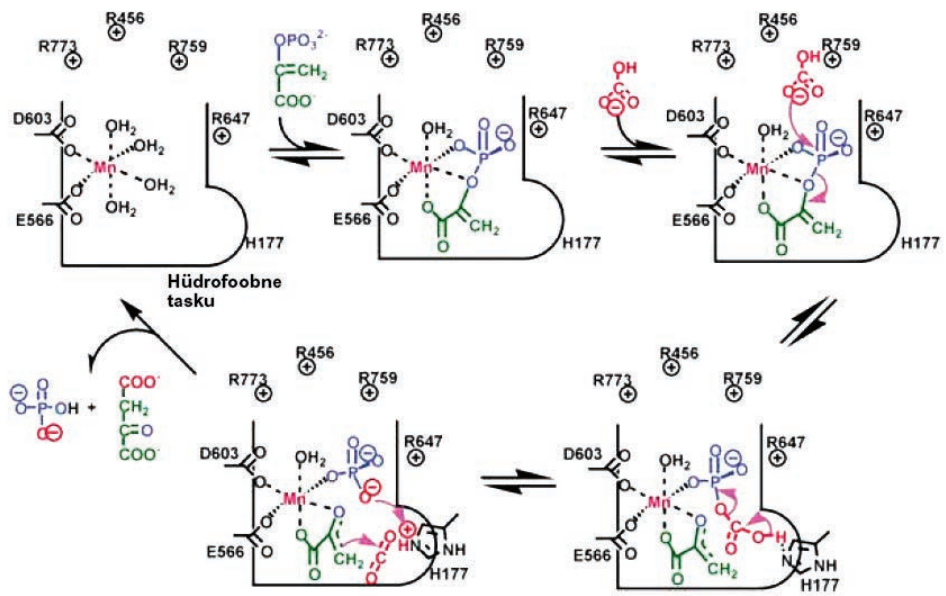
Struktuurselt on fosfoenoolpüruvaadi karboksülaas (lühendatult PEPC) „dimeeri dimeer“ ehk neljast identsest, umbes 100 kD alaüksusest koosnev kompleks mõõtudega 130 × 120 × 70 Å (joonis 6.49).

Lähteainete seondumise järjekord PEPC reaktsioonis algab Mg^{2+} seondumisest, sellele järgneb PEP ja edasi HCO_3^-. Reaktsioonimehhanismis on oluline, et PEP fosfaatrühm moodustab kõigepealt karboksüfosfaadi, seondudes bikarbonaadiga (joonis 6.50).

Fosfaat eraldub reaktsiooni produktina koos bikarbonaadi veega, jättes CO_2 ja enolaadi jäägi lähestikku. Nende kiire



Joonis 6.50. Fosfoenoolpüruvaadi karboksüülimise reaktsiooni vaheetapid.



Joonis 6.51. Fosfoenoolpüruvaadi karboksülaasi reaktsioonimehhanism ensüümi reaktsioonitaskus.

omavahelise seondumisega välditakse CO_2 eemale difundeerumist. Nagu näeme, toimub reaktsioon lõppkokkuvõttes ikkagi CO_2 ja enolaadi vahel, kuid selles toimiv CO_2 kontsentratsioon on võrdne bikarbonaadi kontsentratsiooniga, mis võib olla kümneid kordi kõrgem kui lahustunud CO_2 kontsentratsioon (joonis 6.51).

6.16.3. Malaadi dekarboksülaas ehk malaatensüüm

Reaktsiooni pöördumatuse tõttu koguneb PEP-karboksülaasi produkt kõrges kontsentratsioonis, mis on küllaldane tema transpordiks plasmodesmide kaudu mesofülli rakkudest pärjarakkudesse. Kuigi PEPC otsene saadus on oksaalatsetaat, toimub sellega enne transporti muutusi, mis erinevad olenevalt C_4-fotosünteesi tüübist. *NADP-seoselise malaatensüümi tüüpi* C_4-fotosünteesis (nt suhkrupillirool, sorgol ja maisil) taandatakse oksaalatsetaat malaadiks juba mesofüllirakkudes, mistõttu pärjarakkudesse kandub koos süsihappegaasiga ka malaadis peituv taandav jõud. *NAD-seoselise malaatensüümi* tüüpi C_4 fotosünteesis amineeritakse oksaalatsetaat aspartaadiks, nii et koos süsihappegaasiga liigub pärjarakkudesse aminorühm, kuid mitte taandav jõud. Taandusjõu osalemine tekitab C_4-tsüklis probleeme, mida erinevad taimeliigid on lahendanud eri viisil.

Asi on selles, et CO_2 eraldab vahekandurist *malaadi dekarboksülaas*, mille substraadiks ei sobi PEPC otsene produkt oksaalatsetaat, vaid selle taandatud vorm malaat. Dekarboksüleeriv malaadi oksüdaas ehk *malaatensüüm* (ME) eraldati kõigepealt tuvi maksast ja nüüdseks on seda leitud kõigis organismides bakteritest inimeseni. Struktuurselt on see jällegi „dimeeri dimeer" ehk homotetrameer neljast 550-aminohappelisest umbes 60 kD molekulmassiga monomeerist. Erinevalt PEPC-st on malaatensüümil substraadi sidumistasku igas monomeeris. Malaadi oksüdatiivse dekarboksüülimise produktideks on püruvaat ja süsihappegaas. Katalüüs toimub kolmes etapis: malaadi sidumisele järgneb selle oksüdeerimine elektronide ülekandega NAD^+-le või $NADP^+$-le, olenevalt ensüümi spetsiifilisusest elektronide aktseptori suhtes. Oksüdatsiooni käigus tekkiv oksaalatsetaat dekarboksüülub enoolpüruvaadiks paralleelselt elektroni ülekandega. Lõpuks enoolpüruvaat tautomeriseerub püruvaadiks.

Kui oksaalatsetaat saab taandatud juba mesofüllis, siis selle arvel redutseerub pärjarakkudes üks $NADP^+$ koos iga süsihappegaasi ülekandega. Seda võiks ju kasutada seal süsiniku taandamiseks, aga teadaolevalt vajab C_3-tsükkel 2 NADPH ja 3 ATP iga CO_2 taandamiseks glütseeraldehüüdi tasemele. Eeldades, et pärjarakkudes toimub tavaline C_3-fotosüntees koos temale vastavate valgusreaktsioonidega kahes fotosüsteemis, on selle produktiks 2 NADPH ja 3 ATP. Sel juhul aga oleks koos CO_2-ga saabuv NADPH ülearune, rikkudes kogu süsteemi stöhhiomeetria. Kõik oleks korras, kui CO_2 saabuks ilma taandusjõudu kaasamata,

kuid dekarboksüülides oksaalatsetaadi C1 karboksüülrühma *ilma taandamata, ei teki reaktsiooni tulemusena püruvaat* – see aga ei võimalda C_4-tsüklit sulgeda. Allpool näeme, et NAD-ME tüüpi C_4-taimed on selle vastuolu lahendanud nii, et nendel on pärjarakkudes küll normaalsed kahe fotosüsteemiga kloroplastid, mis toodavad 2 NADPH ja 3 ATP iga CO_2 taandamiseks, kuid CO_2 eraldamiseks oksaalatsetaadist „laenatakse" üks NADH pärjaraku mitokondrist, mille abil oksaalatsetaat taandatakse malaadiks.

6.16.4. Püruvaadi P_i-dikinaas

C_4-fotosünteesis on süsihappegaasi sidujaks 3C orgaaniline hape püruvaat, mis enne karboksüülimist energiseeritakse fosfoenoolpüruvaadiks. Selle reaktsiooni viib läbi *püruvaadi* P_i*-dikinaas*, mis katalüüsib püruvaadi, ATP ja P_i kui lähteainete reorganiseerimist saadusteks AMP, PP_i ja PEP. Reaktsiooni tähtsaks vaheastmeks on fosfaatrühmade ajutine sidumine reaktsioonitasku histidiiniga.

$$E_{His} + ATP \leftrightarrow E_{His}\text{-}PP + AMP \qquad (6.12)$$

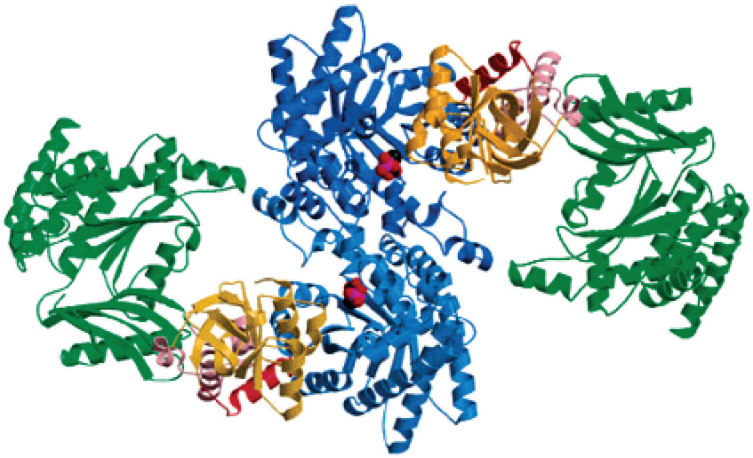
$$E_{His}\text{-}PP + P_i \leftrightarrow E_{His}\text{-}P + PP_i \qquad (6.13)$$

$$E_{His}\text{-}P + PYR \leftrightarrow E_{His} + PEP \qquad (6.14)$$

Kõigepealt seonduvad ATP β- ja γ-fosfaat pürofosfaadina reaktsioonitasku histidiiniga reaktsioonis 6.12. Selle pürofosfaadi esialgu ATP koosseisus olnud γ-fosfaat seondub nüüd veel välise P_i substraadiga reaktsiooniastmes 6.13, mille tulemusena pürofosfaat jääb vabaks, kuid ensüümiga seotud, esialgu ATP koosseisus olnud β-fosfaat kandub püruvaadile astmes 6.14. Tekkinud pürofosfaat lõpuks hüdrolüüsub, kuid ATP süntees AMP-st kulutab 2 ATP-d. Bakterites on astmed 6.12 ja 6.13 paremini eristatavad, kuid C_4-fotosünteesis ei ole esimesed kaks vaheastet alati eristatavad. Kogu reaktsioon võiks toimuda ka pöördsuunas, kuid väga aktiivne pürofosfataas muudab taimedes ATP sünteesi selle raja kaudu võimatuks.

Nagu valemitest 6.12 ja 6.13 näha, toimub pürofosfaadi ülekanne ATP ja ensüümi valgu vahel, enne kui püruvaat viiakse enoolvormi ja fosforüülitakse. Püruvaadi P_i-dikinaas on üldehituselt homodimeer kahest monomeerist mõõtudega 55 × 65 × 105 Å, millest kumbki koosneb kolmest sõltumatult volditavast domeenist. ATP sidumistasku paikneb aminoterminaalses domeenis, püruvaadi sidumistasku sellest lausa 45 Å kaugusel karboksüterminaalses domeenis (joonis 6.52).

Reaktsiooni toimumiseks tuli eeldada suuri muutusi ensüümivalgu konformatsioonis, et lähendada substraadid fosfaat ja püruvaat teineteisest vaid 3–4 Å kaugusele. Selleks on tsentraalne domeen (joonisel 6.52 kollane), mis võimaldab fosfaadi sidumistaskul (roheline domeen) keerduda telje ümber peaaegu 90° ja siis uksehingetaoliselt pöördudes läheneda püruvaati siduvale domeenile (sinine). Selleks vajalik energia peab valgu struktuuri lisanduma reaktsiooni ATP ja PP_i faasides.



Joonis 6.52. Maisi püruvaadi P_i-dikinaasi üldvaade, milles seotud PEP (analoog) on näidatud punaste kerakestena, kuid nukleotiid puudub. Struktuursed domeenid on näidatud eri värvides – rohelises on nukleotiidi seondumistasku (kristalliseerumisel seda substraati ei olnud), sinises on püruvaat/PEP näha. Kollane on tsentraalne domeen, milles toimub reaktsiooni ruumiline dünaamika, linker-peptiidid on punased või roosad.

Juba oma mehhanismist tingituna on püruvaadi P_i-dikinaas suhteliselt aeglane ensüüm, mistõttu C_4-taimedes on teda kuni 10% lahustuvast valgust, aga ikkagi on sageli just see ensüüm fotosünteesi kiirust piiravaks pudelikaelaks. Peale selle allub tema aktiivsus tugevale kontrollile valgu fosforüülimise (inaktiveeriv) ja defosforüülimise (aktiveeriv) kaudu, mida toimetab lausa spetsiaalne püruvaadi kinaasi kinaas/fosfataas. Igal C_4-tsükli ringil, millega kantakse üle üks CO_2, kulub kaks ATP-d, et resünteesida PEP püruvaadi P_i-dikinaasi reaktsioonis.

6.16.5. C_4 fotosünteesi tüübid

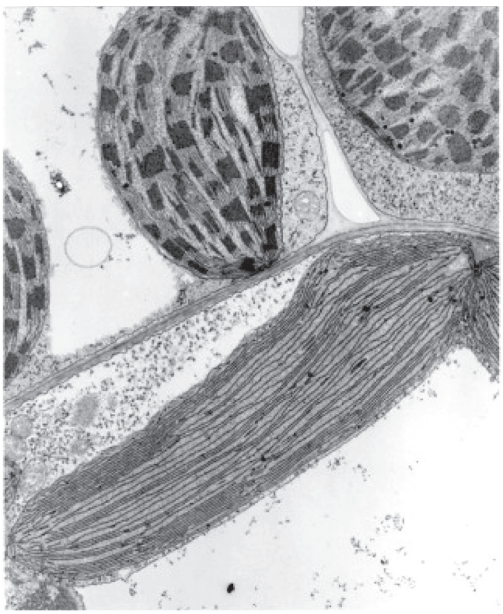
C_4-fotosünteesi C_3-osas toimuvad needsamad taandamisreaktsioonid, millega me juba tutvusime (lõik 6.9), seega kulub ka siin iga CO_2 taandamiseks 4 elektroni ehk 2 NADPH. C_3-fotosünteesi Calvini-Bensoni tsükkel vajab ka C_4-taimedes 3 ATP, kuid lisaks kulutab püruvaadi P_i-dikinaas veel 2 ATP. Seega on C_4 fotosünteesi üldine energiakulu 5ATP + 2NADPH ühe CO_2 kohta või veidi rohkemgi ATP-d, kui arvestame ka tärklise ja valkude sünteesiga ning võimaliku CO_2 tagasilekkega pärjarakkudest: leke tähendab ju, et transportida tuleb veidi rohkem süsihappegaasi, kui pärjarakkudes Rubisco seda kinni püüab. C_4-fotosünteesi energeetika peamine probleem on sellele vastavalt kahe lisa-ATP süntees: kus ja kuidas see toimub?

Loogiline oleks arvata, et kuna C_3-fotosüntees toimub pärjarakkudes, siis seal funktsioneerivad kloroplastid nii-

samuti nagu C_3-taimedeski – kindlustades 3ATP / 2NADPH suhte. Mesofüllirakkudes ei peaks aga vee lagundamist ega sellele vastavat NADPH sünteesi üldse mitte toimuma, sest neis rakkudes ju toimivad püruvaadi P_i-dikinaas ja PEP karboksülaas, mis oksaalatsetaadi sünteesiks lisaelektrone ei vaja. Probleem tekib aga sellega, et lõpuks peab CO_2 kandja taandatama malaadiks, sest malaatensüüm oksaalatsetaati ei dekarboksüüli. Kui taandamine teha mesofüllirakkudes, peaks nendes kloroplastides siiski toimuma vee lagundamine. Kui seda teha pärjarakkudes, tuleb selleks kasutada osa süsiniku tarbeks mõeldud taandavast jõust. Evolutsioon on neid probleeme lahendanud mitmel viisil.

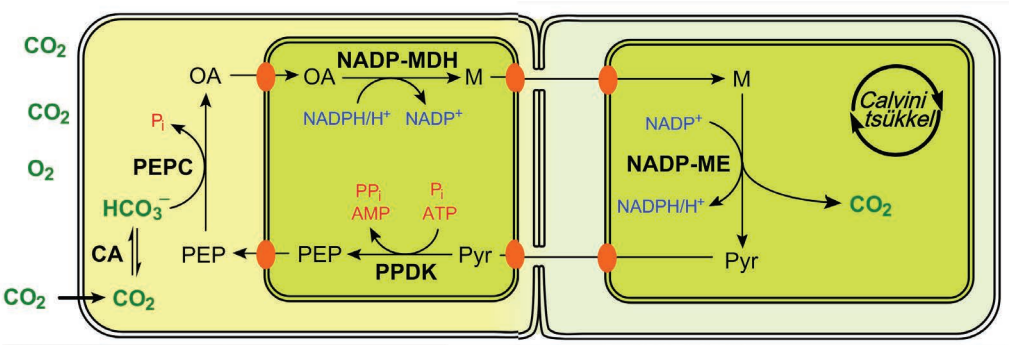
Tülakoidide struktuur kloroplastis annab teavet, kas mõlemad fotosüsteemid PSII ja PSI on olemas, või seal puudub vett lagundav PSII. Sorgo mesofüllirakkude kloroplastides on tülakoidi membraanid kohati tihedalt kokku pakitud, kohati aga hõrdedamalt jaotunud (joonis 6.53). Uuringud on näidanud, et C_3-taimedes näevad kloroplastid välja just nii nagu sorgo mesofüllis: tihedalt pakitud tülakoidide alas domineerib PSII, hõredamas alas aga PSI.

See annab tunnistust PSII ja seega ka vee lagundamise kompleksi olemasolust sorgo mesofüllirakkudes. Pärjarakkudes on tülakoidid ühtlaselt jaotunud. Kuna tihedalt pakitud alad puuduvad, siis pärjarakkudes PSII puudub ja vastavalt ei toimu ka vee lagundamist. Küll aga näitavad pakkimata tülakoidid PSI olemasolu. Ka ensüümide uuringud kinnitavad, et sorgo, suhkrupilliroo ja maisi lehtedes toimib



Joonis 6.53. Kloroplastide struktuur sorgo mesofülli- ja pärjarakkudes. Mesofüllirakkudes esinevad tülakoidid pakituna alades, milles domineerib fotosüsteem II, aga ka pakkimata alades, milles domineerib fotosüsteem I (fotol ülemised kloroplastid). Pärjarakkudes pakitud alasid ei esine, seega sealsetes tülakoidides on ainult fotosüsteem I (alumine piklik kloroplast).

nn NADP-malaatensüümi (NADP-ME) tüüpi C_4-metabolism, *milles taandusjõud NADPH tekib ainult mesofüllirakkudes*. Seda tüüpi C_4-metabolismis taandatakse oksaalatsetaat otsekohe mesofüllis malaadiks ja see liigub plasmodesmide kaudu pärjarakku. Pärjarakus toimib NADP-seoseline malaatensüüm, mis vabastab CO_2 ja taandab $NADP^+$ (joonis 6.54). NADPH leiab kasutamist Calvini-Bensoni tsüklis, tekkinud püruvaat aga pöördub mesofülli tagasi, kus see fosforüülitakse, karboksüülitakse ja taandatakse.



Joonis 6.54. NADP-malaatensüümi tüüpi C_4-fotosüntees. Mesofülliraku (vasemal) kloroplastis sünteesitakse ATP, mida püruvaadi P_i-dikinaas (PPDK) kasutab püruvaadi (Pyr) fosforüülimisel fosfoenoolpüruvaadiks (PEP). Viimane väljub kloroplastist, tsütosoolis defosforüülitakse ja karboksüülitakse (karboksülaas, PEPC) ja tekkinud oksaalatsetaat (OA) siseneb uuesti kloroplasti, kus see taandatakse malaadiks (M, oranžid on vastavad transporterid). Malaat väljub kloroplastist ja mesofüllirakust ning liigub plasmodesmide kaudu pärjarakku, kus dekarboksüülitakse ja oksüdeeritakse paardunult $NADP^+$ taandamisega (malaatensüüm NADP-ME). Tekkinud püruvaat (Pyr) pöördub mesofüllirakku tagasi. CO_2 koguneb pärjarakus kõrges kontsentratsioonis, kuni assimileeritakse Rubisco poolt ja taandatakse Calvini-Bensoni tsüklis.

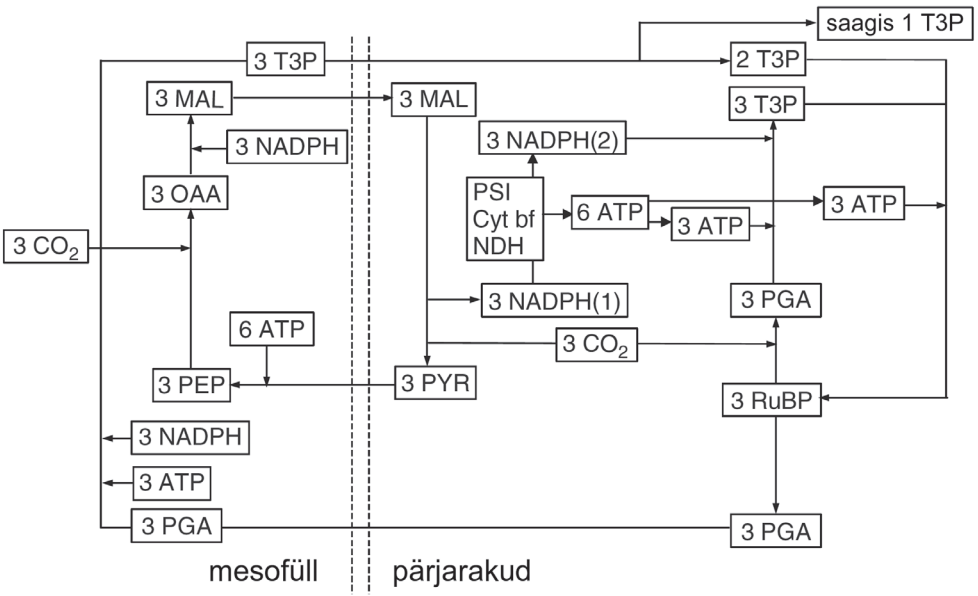
Joonis 6.54 näitab üldiselt, missugused ensüümid ja fotosüsteemid on olemas mesofüllis ja pärjarakkudes, kuid sealjuures ei arvestata reaktsioonide stöhhiomeetriaga. Näiteks jääb mesofüllis vabaks üks NADPH kahest, pärjarakus aga oleks just seda vaja, sest CO_2 taandamiseks kulub 2 NADPH, aga koos CO_2-ga saabub sinna vaid üks. Mesofüllis on saadaval 3 ATP, mis tekivad paardunult 2 NAPH sünteesiga, püruvaadi dikinaas aga tarbib neist vaid kaks. C_4-fotosünteesi keerukaim probleem ongi ATP stöhhiomeetria tasakaalu saamine. Iga CO_2 taandamiseks vajab Calvini-Bensoni tsükkel 3 ATP. Seda vajadust peab ilmselt katma pärjaraku kloroplast, milles funktsioneerib PSI. Üldise arusaama kohaselt toimub seal tsükliline elektronitransport: mingi hulk elektrone ringlevad PSI aktseptorpoole kandjalt ferredoksiinilt tagasi plastokinoonile, läbivad Q-tsükli tsütokroom b_6f kompleksis, edasi kanduvad läbi PSI ning jõuavad ferredoksiinile tagasi. Selle ringi jooksul pumpab elektron prootoneid paardunult oma liikumisega läbi Q-tsükli, mida kasutatakse ATP sünteesiks vastavalt vajadusele.

Joonis 6.54 jätab lahtiseks ka NADPH ja ATP bilansi mesofüllirakkudes, kus jääb üle ATP ja NADPH. Nende energeetiliste kofaktorite kontsentratsioon on üldiselt madal ja raku membraani nad ei läbi, nii et nende vahetusega mesofülli ja pärjarakkude vahel arvestada ei maksa. Pigem tuleb lugeda võimalikuks Calvini-Bensoni tsükli fosfaatidest vaheproduktide transporti, mille kontsentratsioon on kõrge ja vastavad fosfaadi-translokaatorid on olemas. Stöhhiomeetria saab klappima,

eeldades et pärjarakkudes taandamata jäänud C_3-tsükli vaheproduktid liiguvad mesofülli, kus need taandatakse, seejärel pöörduvad pärjarakkudesse tagasi. See aga tähendab palju keerukamaid mesofülli ja pärjarakkude vahelisi suhteid kui joonisel 6.54, mistõttu nimetatakse C_4-fotosünteesi ka *kooperatiivseks fotosünteesiks*, rõhutades mesofülli ja pärjarakkude koostööd.

Joonisel 6.55 on NADP-seoselise malaatensüümi (NADP-ME) tüüpi C_4-fotosünteesi matemaatilise mudeli skeem, milles süsiniku ja energeetiliste kofaktorite stöhhiomeetria on tasakaalustatud, juhul kui kolm CO_2 seotakse mesofüllis ja samapalju pärjarakus (CO_2 leke puudub).

Tähtis koht NADP-ME tüüpi C_4-fotosünteesis on RuBP karboksülaasi reaktsioon pärjarakus, milles 3 CO_2 kohta tekib 6 PGA. Nendest pooled taandatakse pärjarakkudes sinna malaadiga kaasa toodud NADPH jõul, pooled aga liiguvad mesofülli, kus taandatakse 3 ATP ja 3 NADPH kulul. Tekkinud trioosfosfaadid T3P – glütseeraldehüüd fosfaat (GAP) ja dihüdroksüatsetoon fosfaat (DHAP) – pöörduvad pärjarakku tagasi, kus üks nendest väljub tsüklist sahharoosi sün-



Joonis 6.55. NADP-ME tüüpi fotosünteesi stöhhiomeetriline matemaatiline mudel. Lühendid: PGA – 3-fosfoglütseerhape; PEP – fosfoenoolpüruvaat; OAA – oksaalatsetaat; MAL – malaat; T3P – trioosfosfaadid glütseeraldehüüd fosfaat ja dihüdroksüatsetoonfosfaat; PYR – püruvaat; NADPH(1) tekib malaadi dekarboksüülimisel ja otsekohe kannab oma elektronid dehüdrogenaasi NDH vahendusel pärjarakkude elektronitranspordiahelasse; NADPH(2) taandub nendesamade elektronide toimel fotosüsteemi I aktseptorpoolel, tema osaleb vahetult 3-PGA taandamisel pärjarakkudes.

teesi suunas, kaks aga koopereeruvad seal sünteesitud kolme trioosiga RuBP resünteesiks. Stöhhiomeetria sulgub kolme malaadi oksüdeerumisel kolme NADPH tekkimisega, millega paardunult sünteesitakse mesofülli elektronitranspordiahelas 9 ATP, millest 6 kuluvad püruvaadi dikinaasile ja 3 pärjarakkudest saabunud PGA fosforüülimiseks. Pärjarakkudes toimuva ATP sünteesi kohta on joonisel 6.55 esitatu esimene mudel, kus eeldatakse ATP stöhhiomeetrilist sünteesi pärjarakkudes, mitte selle sünteesi „vastavalt vajadusele" tsüklilise elektrontranspordi tulemusena.

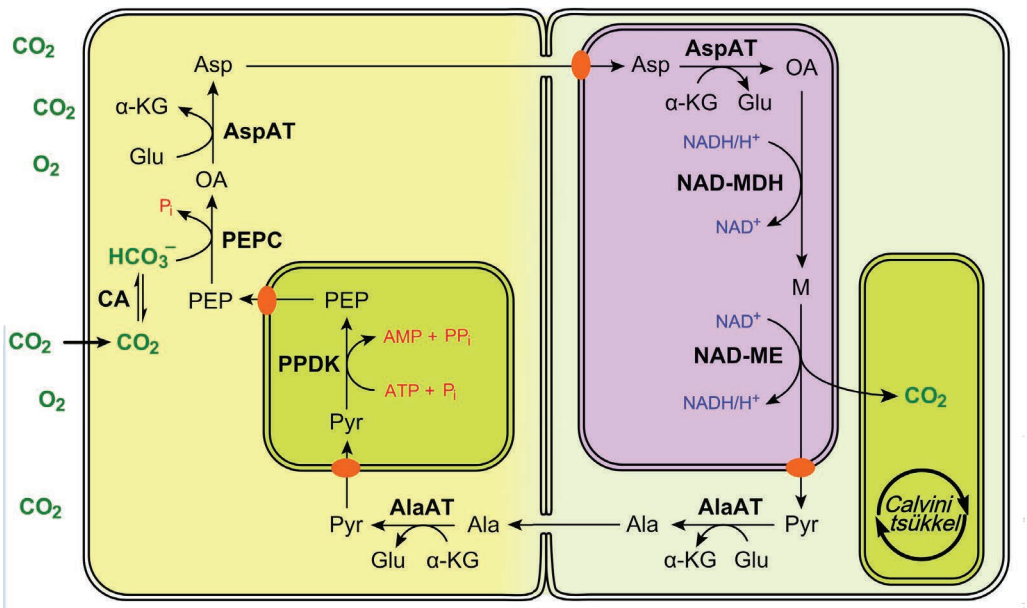
Selles mudelis mängib keskset rolli NADH dehüdrogenaas (NDH). See on ensüüm, mis mitokondriaalses hingamises esineb nime all kompleks I, kandes elektrone NADH-lt ubikinoonile elektronitranspordiahelasse. Kuigi madala aktiivsusega, on seesama ensüüm olemas ka C_3-taimede kloroplastides, kus ta kannab elektrone NADPH-lt (aga ka ferredoksiinilt) oksüdeeritud plastokinoonile elektronitranspordiahelas (ensüüm ei ole väga kapriisne, olgu substraadiks NADH või NADPH). Joonisel 6.55 kujutatud skeem sisaldab hüpoteesi, et malaatensüümil taandatud NADPH ei ole vabalt difundeeruv, vaid on struktuurselt seotud NDH-ga. Oksüdatsioonil üle kantavad kaks elektroni läbivad otsekohe NDH, kandes paardunult kaasa kokku 4 H^+, nii nagu see toimub hingamise elektronitranspordiahelas (lõik 9.3). Reaktsiooni tulemusena taandunud plastokinoon annab oma elektronid üle fotosüsteemile I, kuid teeb seda tsütokroomis b_6f funktsioneeriva Q-tsükli kaudu, lisades prootonite bilanssi veel 4 H^+. Fotosüsteemi I aktseptorpoolel taandatakse vaba $NADP^+$, mis seejärel kannab oma elektronid üle BPGA-le süsiniku taandamise tsüklis. Koos elektronidega üle kantud 8 H^+ toetavad täpselt 2 ATP sünteesi, millest üks kulub PGA taandamiseks, teine RuBP sünteesiks. Sellel mudelil on kaks positiivset joont: kõigepealt vabaneb ta tsüklilise elektronitranspordi kontseptsioonist, mille kohta ei ole arusaadav, mis määrab ja stabiliseerib selles tiirleva elektronide hulga, ja teiseks võimaldab ta mõista, *miks C_4-fotosüntees üldse suudab pärjarakkudes süsihappegaasi kontsentratsiooni tõsta*.

Joonisel 6.55 kujutatud stöhhiomeetriat täpselt jälgides saab selgeks, et nii palju süsihappegaasi, kui malaatensüüm pärjarakkudes vabastab, niisama palju ka Rubisco seob ja Calvini-Bensoni tsükkel taandab. Kuni see tingimus on täidetud, süsihappegaas pärjarakkudes ei kogune. Kuid tarvitseb vaid leiduda põhjus, miks Rubisco karboksüülib vähem kui malaatensüüm kohale toob, niipea hakkab CO_2 kogunema. Nagu märkasime, ei ole skeemil tähistatud Rubisco oksügenaasset aktiivsust, mis aga on paratamatult olemas, vähemalt niikaua, kui CO_2 kontsentratsioon on madal. Selles olukorras tarbib oksügenaasireaktsioon märgatava osa RuBPst, mille tulemusena CO_2 kontsentratsioon jätkab tõusu, kuni konkureerib oksügenaasi välja.

On ka teisi võimalikke põhjuseid, mis C_3-tsükli tööd aeglustavad: üks näiteks on osa ATP kasutamine mujale, kui seda on PGA ja Ru5P fosforüülimine – olgu see siis näiteks tärklise ja valkude süntees

pärjarakkudes. Niisuguse „ATP varguse“ korral ei jää CO_2 kontsentratsioon siiski mitte lõputult kerkima, vaid üsna varsti tasakaalustub CO_2 liigne import tema tagasilekkega mesofülli. Näiteks kui 10% RuBP-st või ATP-st kulub mujale kui fotosünteesiks, tõuseb CO_2 kontsentratsioon pärjarakkudes nii kõrgele, et 10% transporditud CO_2 hulgast lekib tagasi. Tavaliselt ongi pärjarakkudes CO_2 kontsentratsioon nii kõrge, et RuBP oksügenaasi reaktsioon enam rolli ei mängi, vaid ATP lisakulu põhjustab bilansi rikke, mis viib CO_2 kontsentratsiooni tõusule.

Nii puhast NADP-ME tüüpi C_4-fotosünteesi nagu joonisel 6.55, kus pärjarakkudesse imporditakse kogu reduktiivjõud, pakuvad C_4-taimedest ehk ainult suhkrupilliroog ja sorgo. *Amaranthus*'e perekonna liikidel näiteks on tülakoidi membraanid pakitud nii mesofülli kui ka pärjarakkudes, seega mõlemas on PSII olemas ja mõlemas sünteesitakse reduktiivjõudu. Ensüümiuuringud on peale

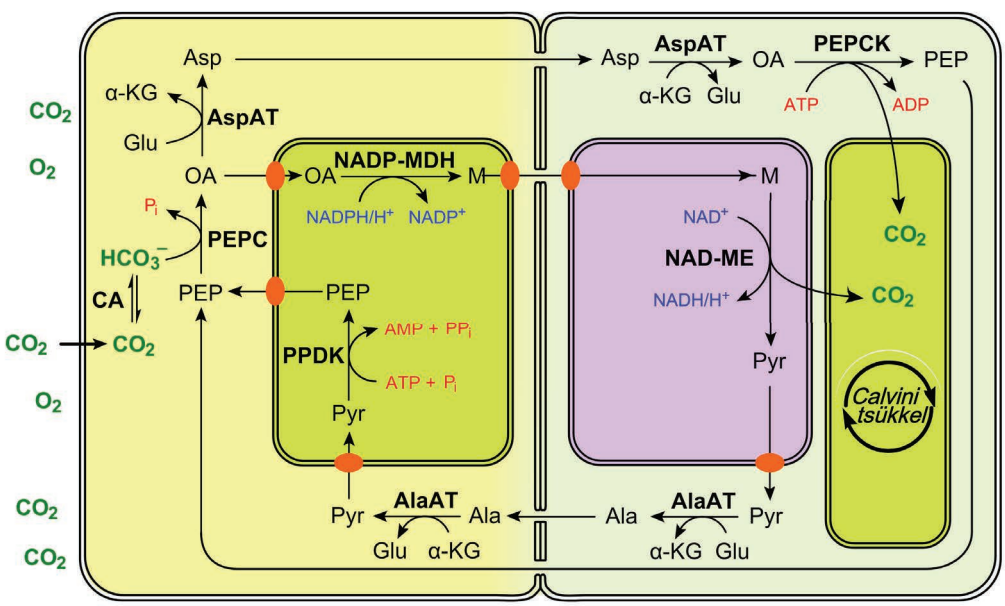


Joonis 6.56. NAD-malaatensüümi tüüpi C_4 fotosüntees (pärjarakk paremal). Pärjarakust saabub mesofülli alaniin, mille aminorühm salvestatakse α-ketoglutaraadile alaniini aminotransferaasi abil (AlaAT). Tekkinud püruvaat siseneb kloroplasti, kus fosforüülitakse (PPDK). PEP väljub kloroplastist, tsütosoolis defosforüülitakse ja karboksüülitakse (karboksülaas PEPC). Tekkinud oksaalatsetaadi (OA) amineerib aspartaadi aminotransferaas (AspAT). Aspartaat väljub mesofüllist, siseneb pärjarakku ja edasi selle mitokondrisse, kus kõigepealt deamineerub (AspAT). Tekkinud oksaalatsetaat taandatakse mitokondri taandusjõul NAD-seoselise malaadi dehüdrogenaasi abil, mis ei ole paardunud CO_2 ülekandega. Reaktsiooni produkt malaat allutatakse otsekohe NAD-seoselise malaatensüümi toimele, mis on paardunud CO_2 eraldumisega. Tekkinud püruvaat (Pyr) väljub mitokondrist ja amineeritakse tsütosoolis (AlaAT). Alaniin liigub mesofülli, kus tsükkel kordub. Eraldunud CO_2 koguneb pärjarakus, kuni assimileeritakse Rubisco poolt ja taandatakse Calvini-Bensoni tsüklis.

selle näidanud, et pärjarakkudes töötab mitte NADPH-, vaid NADH-seoseline malaatensüüm. Süsihappegaasi kandva metaboliidina ringlevad aga mitte orgaanilised happed malaat ja püruvaat, vaid aminohapped aspartaat ja alaniin, mis reduktsioonitasemelt vastavad oksaalatsetaadile ja püruvaadile. See tähendab, et reduktiivjõudu mesofülli ja pärjarakkude vahel üle ei kanta, vaid seda sünteesitakse mõlemas rakutüübis. Põhimõtteline ettekujutus niisugusest NAD-ME tüüpi C_4-fotosünteesist, milles CO_2 eraldub NAD-seoselisest malaatensüümist, on joonisel 6.56.

NAD-ME tüüpi C_4-fotosünteesi jaoks on teada, et umbes 2/3 klorofüllist on kogunenud pärjarakkudesse, sest seal toimub kogu C_3-fotosüntees. Milleks aga kasutatakse mesofüllis sünteesitavat reduktiivjõudu, ei ole selge. Tõenäoselt domineerib seal tsükliline elektronitransport, toetades ATP sünteesi.

On olemas veel kolmaski tüüp C_4-fotosünteesi – nõndanimetatud PEP-karboksükinaasi tüüp ehk PEP-CK tüüp, mis kasutab CO_2 sidumiseks PEP karboksülaasi nagu teisedki, kuid (vähemalt osaliselt) ei kasuta malaatensüümi CO_2



Joonis 6.57. Karboksükinaasi ehk PEP-CK tüüpi C_4-fotosüntees (pärjarakk paremal). Siin töötavad paralleelselt kaks süsihappegaasi transpordi rada, mis mõnevõrra sarnanevad NADP-ME ja NAD-ME tüüpidega. Ühes neist on mesofülli ja pärjarakkude vahel ülekantavaks oksaalatsetaadi taandatud vorm malaat, kuid see dekarboksüülitakse pärjaraku mitokondris NAD-ME tüüpi dekarboksülaasiga. Teisel rajal on ülekantavaks oksaalatsetaadi amineeritud vorm, mis dekarboksüülitakse pärjaraku mesofüllis PEP-karboksükinaasi abil, kulutades PEP sünteesiks vaid ühe ATP.

vabastamiseks C_4-happest malaadist (joonis 6.57).

PEP-CK tüüpi C_4-taimedes PEP karboksülaasi produkt oksaalatsetaat metaboliseerub kahte paralleelset rada mööda, millest ühes ta taandatakse malaadiks enne üleviimist pärjarakkudesse nii nagu NADP-ME taimedes, teises amineeritakse aspartaadiks nii nagu NAD-ME taimedes. Pärjarakkudes malaat dekarboksüülitakse mitokondrites, kus seda teeb NAD-seoseline malaatensüüm. Püruvaadi tagasitee mesofülli toimub alaniiniks amineeritult nagu NAD-ME taimedes. Paralleelrajal amineeritakse oksaalatsetaat aspartaadiks, viimane kandub pärjarakku, mille tsütosoolis transamineerub oksaalatsetaadiks. Nüüd aga astub mängu põhimõtteliselt teistsugune ensüüm, mis oma olemuselt teostab PEP karboksülaasi pöördreaktsiooni – see on PEP karboksükinaas. Kui PEP karboksülaasi substraadiks on PEP ja HCO_3^-, millest pöördumatult tekivad oksaalatsetaat ja vaba fosfaat, siis PEP karboksükinaasi substraatideks on oksaalatsetaat ja ATP, millest sünteesitakse PEP ja vabaneb CO_2.

Oma tööpõhimõttelt oleks see kõige ökonoomsem C_4-fotosüntees, sest ta vajab vaid ühe lisa-ATP CO_2 transportimiseks, samal ajal mesofüllirakkudes poleks kloroplaste üldse vaja. Kuid lisa-ATP tuleb sünteesida pärjarakus, kus niikuinii juba tarbitakse 3 ATP CO_2 sidumise kohta. Paistab, et nii suurt koormust ei ole pärjarakkude kloroplastidele olnud võimalik panna, sest kloroplastid on mesofüllirakkudes siiski olemas ja neis töötab ka vee lagundamise aparaat. Täpsemat bilanssi, kuidas PEP-CK ja NAD-ME tüüpi CO_2 transpordi mehhanismid tasakaalustatakse, veel teada ei ole. Näiteks peaks mitokondrites eralduv NADH taandusjõud konverteeritama kloroplasti NADPH taandusjõuks, sest hingamises nii suurt NADH hulka kasutada ei ole reaalne. Lisa-NADPH aga takistaks elektronitransporti, millelt niigi nõutakse ülikõrget ATP sünteesi.

Kuigi C_4-metabolism moodustab kinnise ringi nagu Calvini-Bensoni tsükkelgi, *ei ole see iseregenereeruv*, sest paratamatult ja alati iga PEP, mis seob mesofüllis süsihappegaasi, peab sellest pärjarakus vabanema ja jällegi ühe PEP kujul mesofüllis regenereeruma. C_4-tsükli metaboliitide taseme määrab PEP hulk, mis tekib tasakaaluliselt C_3-tsüklis toimuva PGA metabolismiga:

$$\text{3-PGA} \leftrightarrow \textit{fosfoglütseromutaas} \leftrightarrow \text{2-PGA} \leftrightarrow \textit{enolaas} \leftrightarrow \text{PEP} + H_2O. \quad (6.15)$$

Reaktsiooniahela 6.15 tasakaal ei ole tugevasti paremale kaldu, vaid tasakaaluline PEP kontsentratsioon sõltub tugevasti temperatuurist – temperatuuril alla 18 °C jääb PEP kontsentratsioon väga madalaks. See võibki olla üks põhjusi, miks C_4-fotosünteesiga taimed on levinud vaid sooja kliima vöötmes, Eesti looduses neid ei leidu. Selle taimetüübi peamine eelis C_3-taimede ees on võime madalal CO_2 kontsentratsioonil kiiremini fotosünteesida tänu mahasurutud fotohingamisele, kuid looduslikus konkurentsis väljendub see eelis peamiselt vee

piiratud kättesaadavuse korral – siis, kui õhulõhed on juba rohkem sulgunud. C_4-taimed „maksavad" ühe CO_2 eest keskmiselt väiksema arvu vee molekulidega kui C_3-taimed, mis on oluline just kuumas ja kuivas kliimas, kus nad esinevad laiustel alla 45°. Näiteks temperatuuri 30 °C juures ja suhteliselt kuivas õhus kaotab C_3-taim üle 800 vee molekuli ühe assimileeritud CO_2 vastu, kuid C_4-taimed kulutavad selleks ainult 300 vee molekuli.

Arvatakse, et evolutsiooni käigus on C_4-metabolism sündinud oma eri vormides 61 korral 19 taimeperekonnas. C_4-metabolism esineb umbes kolmel protsendil taimeliikidest, kuid nende arvele läheb kuni 23% kogu fotosünteesis seotud süsihappegaasist.

6.16.6. CO_2 assimilatsioon tsüanobakterites ja vetikates

Lõigus 6.3 rõhutasime, et süsihappegaasi edukaks kättesaamiseks ei tohi selle difusioonitee pikkus vedelikus ületada 1 µm. Kahtlemata ei ole see tingimus täidetud organismidel, mille elukoht on vees. Mõne mikromeetri suurused ainuraksed hõljuvad, nii et neid ümbritsev vesi ei vahetu kiiresti isegi suhteliselt turbulentses olukorras. Ka suuremõõtmeliste hulkraksete pinnal moodustub alati vaikne veekiht – niisamuti nagu see toimub õhus lehe pinna lähedal. Sellepärast on veetaimedel kohustuslik omada mehhanismi, mis aitaks süsihappegaasi transportida. Ega siingi põhimõtteliselt palju muid võimalusi ei ole, kui needsamad, millega tutvusime seoses C_4-fotosünteesiga.

Vees elavad süsihappegaasi assimileerivad organismid on evolutsioonis enda tarbeks välja arendanud igaüks veidi erineva süsteemi, kuigi põhimõtteliselt siiski ühesugustel alustel. Kõige tähtsam on seejuures, et ümbritsev vesi oleks võimalikult aluselise pH väärtusega ja intensiivses gaasivahetuses atmosfääriga. Selles mõttes on parimas olukorras ookeanide kaldaäärsed elanikud, sest lainetus ja turbulents on seal tugev ja ookeanivee pH ongi veidi aluseline. Vees lahustunud CO_2 on seal hästi tasakaalustunud atmosfääriõhuga selle 16 µM kontsentratsiooni juures, kuid bikarbonaatiooni võib koguneda CO_2-ga võrreldes kümneid kordi kõrgemas kontsentratsioonis – oli ju pK = 6,2. See tähendab, et pH 6,2 juures oleks lahustunud CO_2 ja bikarbonaatiooni HCO_3^- kontsentratsioon võrdne, pH 7,2 juures oleks aga kümme ja pH 8,2 juures isegi sada korda rohkem HCO_3^- kui seal on CO_2 (valemid 6.9–6.11).

Tänu bikarbonaadi kõrgele kontsentratsioonile kiireneb süsiniku difusiooniline juurdevool sinna, kus seda neelab fotosünteesiv organism. Eespool saime teada, et PEP karboksülaas lubab bikarbonaatioonil siseneda oma reaktsioonitaskusse, kus siis fosfaat seob vee enda külge, sellega vabastades CO_2. Viimase juhuslikku eemaldumist reaktsioonitaskust väldib selle valkstruktuuriga piiratud ruum.

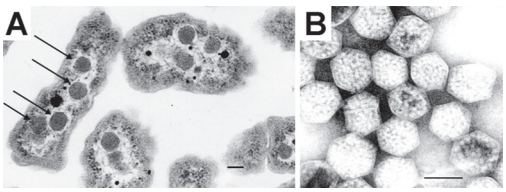
Veetaimedes aga töötab siiski klassikaline C_3-fotosüntees, kus süsihappegaasi seob Rubisco, mille reaktsioonitasku ei ole kuigi tihedalt kinni. Selle puudujäägi korvamiseks on mõnes ainurakses

Rubisco molekulid koondatud väikesesse ruumiossa, mis on ümbritsetud üsna tiheda valgust seinaga (mitte membraaniga) – tsüanobakterites on selle rakukompartmendi nimi *karboksüsoom* ja vetikates *pürenoid* (joonised 6.58 ja 6.59).

Bikarbonaat siseneb karboksüsoomi või pürenoidi, kus kohalik pH on happelisem kui rakuplasmas ja karboanhüdraasi aktiivsus on kõrge. Piiratud ruumiosas tekkiv kõrge CO_2 konsentratsioon võimaldab Rubiscol seda suure kiirusega siduda, karboksüsoomi/pürenoidi valksein aga takistab CO_2 tagasidifusiooni rakuplasmasse. Mõningatel andmetel ei ole see isolatsioon siiski nii hea kui pärjarakkudel mesofülli suhtes, mistõttu võib CO_2 ringlus rakuplasma ja karboksüsoomi/pürenoidi vahel ulatuda mitmekümne protsendini. Energeetiliselt tähendab see lisakulu, aga protsessi molekulaarne mehhanism ei ole veel selge.

Kui süsiniku kandjaks on bikarbonaat, siis selle kõrge kontsentratsioon soodustab küll difusiooni, kuid ioonina on sel raskusi rakumebraani ja tülakoidimembraani läbimisega. Erinevad organismid on selle probleemi lahendanud erinevalt – näitena olgu toodud tsüanobakterid (joonis 6.60).

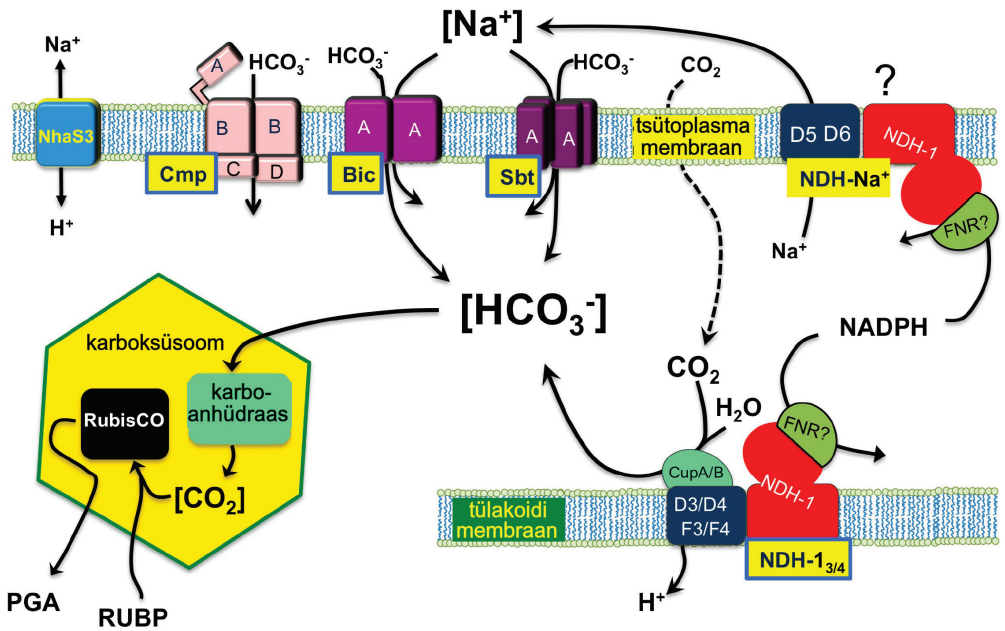
Kõige keerukama ehitusega on ATP energial töötavad molekulaarmasina taolised Cmp-tüüpi bikarbonaadi transporterid, mis lausa füüsiliselt liigutavad transporditavat iooni. Na^+seoselised Bic- ja Sbt-tüüpi kotransporterid neutraliseerivad HCO_3^- laengu koos Na^+ iooniga, kasutades energiaallikana Na^+ gradienti – viimase pidev kulu taastatakse ATP-seoselise Na^+/K^+ vahetajaga. Detailsem mehhanism on küll veel arusaamatu, kuid andmed näitavad isegi lahustunud CO_2 aktiivse transpordi võimalust, milles pearolli mängib NADH-dehüdrogenaas NDH – sedasama ensüümi peetakse tähtsaks ka CO_2 vabastamisel pärjarakkudes NADP-ME tüüpi C_4-taimedes. Need erinevad valkkompleksid on tuvastatud peamiselt geneetilistel alustel, nende



Joonis 6.58. Elektron-mikrofotodel on kemiautotroofi *Halothiobacillus neapolitanus* α-karboksüsoomid: paneelil A bakteri rakus, paneelil B isoleeritult. Pikkusemõõt on 100 nm.



Joonis 6.59. Vetika *Scenedesmus quadricauda* rakud. Igaühes neist on pürenoid selgesti näha sarnasena Kranz-anatoomiaga C_4-taimedes.



Joonis 6.60. Bikarbonaadi ja süsihappegaasi transporterite mitmekesisus tsüanobakterites.

füsikokeemiline toimemehhanism on veel hüpoteetiline.

6.17. Peatüki kokkuvõte

Fotosünteesi oleme harjunud mõistma kui süsihappegaasi taandamist suhkru tasemele. Kokkuleppelisel oksüdatsioonitasemel on CO_2 kooseisus C oksüdatsiooniaste +4 (kõik neli sidet O aatomitega), suhkru tasemel on see 0 (keskmiselt üks side O-ga, üks side H-ga ja kaks sidet C-ga). Süsihappegaasi sidumine mitmesüsinikulise suhkru koosseisu koos taandamisega 0-oksüdatsiooniastmele oleks aga biokeemiliselt üsna võimatu ülesanne, sest selleks tuleks juurde seotav süsinik paigutada ahela sisse: oksüdatsiooniaste on null ahela sees asuvatel C aatomitel, kuid ei saa olla null süsinikahela otsmistel C aatomitel – seal saab see olla kas +1 kuni +3 või –1 kuni –3. Kui pikemas ahelas – nagu näiteks glükoos – on C aatomite keskmine oksüdatsiooniaste 0, siis üks otsmistest on tavaliselt oksüdeeritud astmel +1 ja teine –1.

Loodus on lahendanud CO_2 taandamise ülesande väga kavalal viisil. Uus süsinik seotakse viiesüsinikulise suhkru külge tõepoolest mitte otsmiseks, vaid kõrvalharuna C2 juurde. Side RuBP C2 ja C3 vahel katkestatakse hüdrolüüsi teel, aga niiviisi et moodustuva kahe glütseerhappe karboksüülrühma C oksüdatsiooniaste 3 + 3 = 6 on endiste C2, C3

ja CO_2 oksüdatsiooniastmete summa, nagu peabki olema. Tähtis aga on, et karboksüülimisreaktsiooni käigus jagatakse CO_2 kõrge oksüdatsiooniaste +4 kahe karboksüülrühma madalamaks oksüdatsiooniastmeks +3 ja +3. Selle tulemusena taandatakse fotosünteesi käigus mitte ühte CO_2 molekuli nelja astme võrra, vaid kahe fosfoglütseerhappe karboksüülrühma süsinikku kumbagi kahe astme võrra – nende oksüdatsiooniastmelt +3 oksüdatsiooniastmele +1. Moodustuva glütseeraldehüüdi summaarne oksüdatsiooniaste on aga 0 tänu sellele, et teise otsmise, C3 süsiniku oksüdatsiooniaste on –1.

Sageli öeldakse, et fotosünteesi käigus veelt eralduvad neli elektroni kantakse üle süsinikühendile, taandamaks selle suhkru tasemele. See võib tekitada arusaama, nagu enne süsinikul vastavaid elektrone ei oleks olnud. Oli ikka. Karboksüülrühma süsiniku nõik neli valentselektroni omasid partnerid, üks pärit naabersüsinikult, kolm aga hapniku aatomitelt: kaks =O- ja üks –OH-sidemest. Mõiste „taandamine“ tähendab hüdroksüülrühma O-aatomi elektroni väljakonkureerimist aldehüüdrühma H-aatomi elektroni poolt. Tähelepanelik lugeja küsib otsekohe: kuhu neli veelt pärit elektroni mahuvad, kui jutt on ühe elektroni väljavahetamisest teise vastu, olgugi et kahel fosfoglütseerhappe molekulil?

Keemilised raskused selles seisnevadki, et hapniku aatomil pole mingit soovi loovutada C aatomilt pärit sidemeelektroni kellelegi teisele – eriti kui see uus peab ennast nii „kõrgelt redutseerituks“ nagu H aatom. Selleks, et niisugune vahetus üldse toimuks, tuli hapniku partner OH-rühmas kõigepealt välja vahetada fosfaadi vastu, lootuses et kaks OP-rühma tekitavad väikeses bisfosfoglütseraadi molekulis suure sisemise pinge, soovimaks vabaneda ühest OP-rühmast. Selleks kulus küll ATP, kuid lootus täitus: OP-seltskond oli vahetusega nõus, kuigi vastikute lisatingimustega: fosfaat nõustus lahkuma ainult koos O aatomiga – kuigi ATP-lt tuli ta siia ilma O aatomita. O-aatom aga oli nõus koos P-ga lahkuma küll, kuid võttes kaasa nii omaenda kui ka süsinikult pärineva sidemeelektroni – lõhmumine olgu heterolüütiline. Niisuguste kaheelektroniliste asenduste jaoks, kus koos kahe elektroniga lahkuva O aatomi asemele astub H koos lisaelektroniga ehk hüdriidioon, on sobivaks doonoriks just NADPH.

Glütseeraldehüüdfosfaadi dehüdrogenaasi reaktsioon on ühine fotosünteesi ja glükoneogeneesi ning glükolüüsi radades. Erinevus on vaid selles, et fotosünteesis toimub see reaktsioon kloroplastis, kus redutseerijaks on NADPH, glükolüüs ja glükoneogenees aga toimuvad tsütosoolis, kus oksüdeerijaks/redutseerijaks on NAD^+/NADH. Reaktsioon on kergesti pöörduv vastavalt massi toime seadusele, mistõttu fotosünteesi suunas liikumiseks on soodne kõrge BPGA/GAPDH ja ATP / ADP · Pi suhe, glükolüüsi suunas liikumiseks aga vastupidi. Reduktsiooni suunas liikudes on reaktsioon paardunud ATP hüdrolüüsiga – kuigi mitte otseselt, vaid bisfosfoglütseerhappe BPGA vahendusel.

Glükolüüsil pöörduvad selle reaktsiooni kõik vaheastmed, sealhulgas toimub fosfaadi tagasisidumine ja sellele järgnev ülekanne BPGA-lt ADP-le – toimub substraatne fosforüülimine.

Niisugune ATP süntees saab siiski toimuda vaid pöördreaktsioonina pärast seda, kui trioosfosfaadid ja heksoosfosfaadid on ATP-d hüdrolüüsides kord juba tekkinud – seetõttu ei saa substraatset fosforüülimist vaadelda kui võimalikku ATP algallikat elu tekkimisel. Esmakordne ATP süntees toimus siiski kompartmente eraldavatel membraanidel ioonide kontsentratsiooni gradiendi energia abil juba primitivsetes eluvormides.

Süsinikku taandav ainevahetus on fotosünteesis mõnevõrra sarnane glükoneogeneesiga, kuid eriline on just süsihappegaasi siduv osa – Rubisco reaktsioon ja pentoosfosfaatide ehk Calvini-Bensoni tsükkel. Süsihappegaas seondub viiesüsinikulise topeltfosforüleeritud suhkru ribuloos-1,5-bisfosfaadiga (RuBP) reaktsioonis, mida katalüüsib ensüüm ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaas-oksügenaas ehk lühendatult Rubisco. Reaktsiooni toimumiseks viiakse aktseptoraine RuBP enoolvormi, misjärel ensüümi toime seisneb selles, et fikseerida CO_2 molekul substraadile reaktsiooniks sobivasse lähedusse.

Kuigi elusloodus üks tähtsamaid reaktsioone, on see üks aeglasemaid, toimudes reaktsioonitaskus vaid nõned korrad sekundis. Olukorra teeb keerulisemaks veel ensüümi puudulik substraadispetsiifilisus, mispärast CO_2 asemel võib seonduda ka hapnik O_2, kuigi õhus oleva kontsentratsiooni juures siiski vaid umbes kolmandikul juhtudest. Kui siiski juhtub reageerima hapnik, siis lõhestub RuBP kaheks niimoodi, et üks produktidest on PGA nii nagu karboksüülimiselgi, teine aga kahesüsinikuline fosfoglükolaat. Viimase edasises metabolismis glükolaadiraja kaudu vabaneb osa süsinikku CO_2 kujul, mistõttu niisugust protsessi nimetatakse valgushingamiseks. Valgushingamine vähendab fotosünteesi efektiivsust, kuid vaatamata teadlaste pingutustele, ei ole kunstlikud võtted temast vabanemiseks praktiliselt rakendatava tulemuseni jõudnud. Küll aga on see aga õnnestunud loodusel C_4-fotosünteesina.

C_4-fotosüntees on välja arenenud mõnes soojalembeses taimes, millest tuntumad on mais, sorgo ja suhkrupilliroog. Kuigi tähiseks on C_4-fotosüntees, toimub ka nendes taimedes fotosüntees lõpuks ikkagi tavalisel Calvini-Bensoni C_3-rajal. C_4-metabolismi roll on CO_2 kontsentratsiooni tõstmine, tema pumpamine keemilisel viisil nii kõrge kontsentratsioonini, et Rubisco reaktsioonitaskus domineeriks CO_2, peaaegu täielikult välistades reaktsiooni O_2-ga.

C_4-fotosünteesi võtmekohti on kaks. Esimeseks on niisuguse CO_2 sidumise reaktsiooni leidmine, mis toimuks kiiremini ja rahulduks madalama CO_2 kontsentratsiooniga (oleks substraadi suhtes afiinsem) kui Rubisco. Selleks sobib suurepäraselt 3C ühendit fosfoenoolpüruvaati (PEP) karboksüüliv ensüüm PEP-karboksülaas. PEP-karboksülaasi produktiks on 4C ühend oksaalatsetaat,

mida saab kas taandada malaadiks või amineerida aspartaadiks, kuid edasine anabolism suhkru tasemele ei ole olnud võimalik. Nii või teisiti on vaheühend tulnud dekarboksüülida, lõpetades C_4-tsükli CO_2 eraldumisega ja PEP-i resünteesiga – kulutades viimaseks kaks ATP-d. Kasu niisugusest tühitsüklist on aga see, et tänu kahe ATP lisaenergiale on nii CO_2 sidumine PEP-karboksülaasis kui ka CO_2 eraldumine (näiteks NADP-seoselise dekarboksüleeriva malaadi dehüdrogenaasi ehk malaatensüümi abiga) praktiliselt pöördumatud reaktsioonid.

C_4-fotosünteesi kasulik leiutis ongi nende kahe reaktsiooni ühendamine fotosünteesiva lehe sobiva anatoomilise ehitusega – Kranz-anatoomiaga, mis on C_4 fotosünteesi teine võtmekoht. PEP-karboksülaas seob CO_2 mesofüllirakkudes, mis on poorselt paigutatud ja sellega CO_2 difusioonile parimal viisil kättesaadavad. Malaatensüüm vabastab CO_2 pärjarakkudes, mis asetsevad lehe sisemuses, pärjakujuliselt ümbritsedes ksüleemi-floeemi juhtsooni. Neil rakkudel on paks sein, takistamaks seal eralduva CO_2 väljadifundeerumist. C_4-tsükli töötades tõuseb CO_2 kontsentratsioon pärjarakkudes, ületades peaaegu kümnekordselt tema kontsentratsiooni välisõhus. Rubisco seob CO_2 ja järgnev C_3-fotosüntees toimub peamiselt pärjarakkudes, kuigi meile juba tuttava 3ATP / 2NADPH vastavuse tagamiseks peaks näiteks sorgos osa PGA-d difundeeruma ka mesofüllirakkudesse tagasi, kus üks NADPH ootab reduktiivjõu tarbijat. C_4-tsüklis ringlevad vaheproduktid malaat, aspartaat, püruvaat ja fosfoglütseerhape kogunevad mitme-millimolaarsetes kontsentratsioonides, mis võimaldab neil mesofülli ja pärjarakkude vahel ringelda, difundeerudes rakke ühendavate kitsaste niidikeste plasmodesmide kaudu.

Lõpuks veel mõni sõna fotosünteesi reguleerimisest. Calvini-Bensoni tsükkel on olemuselt iseregenereeruv – see tähendab, et CO_2 aktseptor RuBP sünteesitakse fotosünteesi produktidest trioosfosfaatidest. Fotosünteesi alustamiseks peab mingi kogus trioosfosfaate olemas olema, aga kuna fotosüntees ja glükolüüs on suurel määral pöördreaktsioonid, siis niikaua, kui lehes on säilinud veel mingi kogus sahharoosi või glükoosi, tagab glükolüüs, et hommikul fotosünteesi alustamisega ei ole probleeme. Calvini-Bensoni tsükli vaheproduktid on kõik fosfor-estrid, mis määrab nende suurima võimaliku hulga: selle määrab vaba fosfaadi hulk kloroplastis. Viimane aga hoitakse konstantne fosfaaditranslokaatori abiga, mis lubab fosfaati kandvaid produkte kloroplastist välja viia ainult neid vaba fosfaadi vastu vahetades. Vaheproduktide kontsentratsioonide kõrgeim võimalik tase saabub siis, kui kogu kloroplastis sisalduv P_i fosfaat on seotud estritesse. Selles olukorras aga fotosüntees enam toimuda ei saa, sest ATP süntaasil puudub substraat vaba P_i näol. Kuidas fotosüntees hakkab võnkuma P_i-piirangule lähenedes, seda nägime joonisel 5.46.

Fotosünteesi äärmuslikud seisundid on niisiis minimaalne vaheproduktide

tase, kus RuBP regeneratsiooniga algavad raskused, ja maksimaalne vaheproduktide tase, kus ATP süntees muutub probleemseks. Lahedaim on mingi keskmine seis, kus on küllalt lähteaineid nii RuBP regeneratsiooniks kui ka ATP sünteesiks. Niisuguse seisu hoidmiseks on vaja, et igast kuuest tekkivast trioosfosfaadist – mis O_2 puudumisel vastab kolme CO_2 sidumisele – üks trioosfosfaat ehk 3C eksporditakse, viis trioosfosfaati aga suunatakse ümberformeerimisele kolmeks pentoosfosfaadiks ehk $5 \times 3C \rightarrow 3 \times 5C$.

Seda regulatsiooni ei teostata digitaalselt ehk molekule lugedes, vaid ensüümide allosteerilise regulatsiooni kaudu ehk mõjutades ensüümide aktiivsust tsükli vaheproduktide hulga kaudu. Tähtis aste fotosünteesi produktide sünteesil on fruktoos-1,6-bisfosfataas, mis toimib valjaspool kloroplasti tsütosoolis, reguleerides fruktoos-6-fosfaadi tekkimist. Juba umbes pool sajandit tagasi pandi tähele, et selle ensüümi aktiivsus kasvab ja kahaneb koos tema substraadi trioosfosfaadi kontsentratsiooni kasvamise ja kahanemisega, mistõttu fotosünteesi kiirus võis muutuda palju, trioosfosfaatide kontsentratsioon kloroplastis aga kõikus suhteliselt vähe. Raskeks tegi regulatsiooni uurimise see, et katseklaasis ei trioosfosfaadid ega teisedki Calvini-Bensoni tsükli vaheproduktid selle ensüümi aktiivsust otseselt ei mõjutanud. Üsna juhuslikult aga avastati, et tugev mõju on substraadi analoogil fruktoos-2,6-bisfosfaadil F2,6BP. Lahti läks F2,6BP sünteesi ja lagundamise uurimine ning üsna varsti sai selgeks, et trioosfosfaatide tase reguleerib F2,6BP sünteesi ja lagundamist niimoodi, et F2,6BP kaudu reguleeritav F1,6BP-aasi aktiivsus täidab Calvini-Bensoni tsükli vaheproduktide taseme stabilisaatori rolli.

Kuigi esialgu arvati, et regulatsiooni mehhanism on lihtsalt F2,6BP kui „valevõti“ ehk konkurentne inhibiitor, ei olnud üllatusel piiri, kui leiti, et seesama F2,6BP reguleeris ka fotosünteesi pöördprotsessi glükolüüsi kiirust sõltuvalt trioosfosfaatide glütseeraldehüüd-fosfaadi ja dihüdroksüatsetoon-fosfaadi tasemest. Aga glükolüüsis ei tööta selle koha peal üldsegi mitte bisfosfataas, vaid seal on tarvilik hoopiski kinaas – et lisada fruktoos-6-fosfaadile teine fosfaatrühm enne ahela poolitamist kaheks trioosfosfaadiks. Põhimõtteliselt täiesti erineva reaktsioonimehhanismiga ensüümid alluvad regulatsioonile ühe ja sellesama ligandi poolt. Mõlema reaktsiooni sigmoidaalne kineetika oma substraadi suhtes andis selge signaali, et tegu on allosteerilise reguleerimismehhanismiga, milles ensüümi reaktsioonitaskutesse seondub regulaatorligand, mille kontsentratsiooni reguleerivad tema sünteesi ja lagundamise ensüümid vastavalt regulatsiooni vajadustele.

Tärklise sünteesi reguleerib fotosünteesis aga hoopiski teistsugune ensüüm ADP-glükoosi pürofosforülaas, mis samuti on tundlik Calvini-Bensoni tsükli vaheproduktide taseme suhtes, aktiveerudes, kui vaheproduktide tase tõuseb.

7. HINGAMINE – GLÜKOLÜÜS

Selle peatüki valmimisele aitas kaasa Kalle Kipper

7.1. Hingamise energeetiline mõte

Kuigi sõna „hingamine“ kuuldes lähevad mõtted õhu sisse-välja liikumisele kopsudes, väljendatakse sellesama sõnaga ka üldist protsessi, mille ülesandeks on kindlustada ainevahetus energeetilise kofaktoriga ATP, mis vajaduse korral tõukab ka „vastumäge“ liikuvaid biokeemilisi reaktsioone. Alustades jällegi päris algusest, kirjutame meile tuntud võrrandi

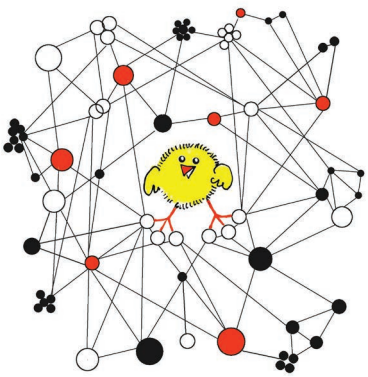
$$CO_2 + 2H_2O + \text{valguse energia} \rightarrow CH_2O^{\cdot\cdot} + O_2 + H_2O \rightarrow \text{ATP energia} + CO_2 + 2H_2O. \quad (7.1)$$

Seekord ei vaatle me reaktsiooni lihtsalt pöörduvana, vaid eristame vastassuunad nendes osaleva energia kandja abil – see on valgus fotosünteesi suunal ja ATP hingamise suunal. Selles kirjaviisis tähendavad CO_2 ja H_2O tõesti vastavaid lihtsaid, tugevate aatomitevaheliste sidemetega madala energiatasemega lähtematerjali, millest saab sünteesida eluprotsessides osalevaid keerukaid molekule.

Mis aga puutub ainesse $CH_2O^{\cdot\cdot}$, siis kuigi see on süsivesikute ja polüsahhariidide ehituskiviks, mõistame siinkohal sellega tähistatult „kõike elavat“, mis lihtsustatud kujul oli joonistel 5.3–5.5 süstematiseeritud sahhariidide, valkude ja nukleiinhapetena, looduses esineb aga bakterite, vetikate, taimede, putukate, lindude, loomade ja ka inimeste kujul.

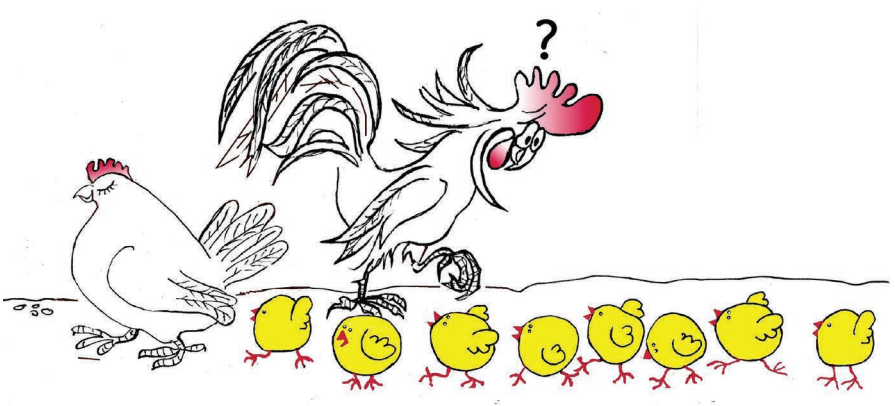
Meie raamat algas ette kujutades, kuidas kanamunas molekulid „kristalliseeruvad“, leides igaüks endale niisugused partnerid niisugustes asukohtades, et tulemuseks oleks ringi sibav piiksuv moodustis, meie keeles tibukene. Leidsime, et aatomite- ja molekulidevahelised jõuväljad võivad tõesti organiseerida neid imetlusväärseteks struktuurideks – nagu näiteks lumehelbed – aga need lagunevad, niipea kui temperatuuri tõustes soojusliikumine energilisemaks muutub. On küll olemas ka stabiilsed kristallid nagu teemant ja teised vääriskivid, aga nende väga tugevad aatomitevahelised sidemed saavad tekkida alles väga kõrgel

soojusenergia tasemel. Ka meie kõnealune tibu vajas väljahaudumiseks veidi kõrgemat temperatuuri, aga kaugeltki mitte nii kõrget, kui on vajalik teemandi kristalliseerumiseks. Kui tulla tagasi võrrandi 7.1 juurde, siis seal „kristalliseeruvad“ CH_2O•• ehituskivid, moodustades nukleiinhapete, valkude, lipiidide ja polüsahhariidide alusel üles ehitatud struktuure.



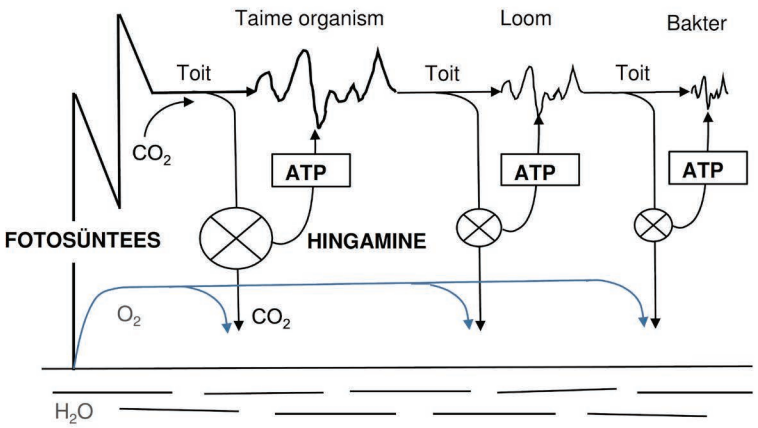
„Tibu-kristall“.

Elu ime on see, et iga molekul leiab oma koha keerukas mitteperioodilises struktuuris, ja seda nii täpselt, et lapsed tulevad oma välimuselt (aga ka „sisemuselt“) üsna vanemate sarnased. Adenosiintrifosfaat ehk ATP on see universaalne energiakandja, mis fosfoanhüdriidsideme energia abil aitab „tõsta“ struktuuri moodustavad molekulaarsed ehituskivid oma õigesse asukohta. Võrrandist paistab aga silma üks probleem: nimelt ATP sünteesiks tuleks CH_2O•• ära kasutada, lastes



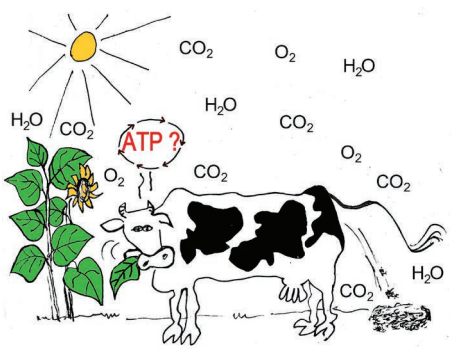
Lapsed on vanemate sarnased ...

sel reageerida hapnikuga – aga millest siis elusstruktuure ehitada? Võimalik on see siiski siis, kui reaktsiooni tulemusena vabanev lisaenergia on palju suurem sellest, mis keskmiselt kulub ühe CH_2O ühiku paika panemiseks elusstruktuuri. Teisisõnu, ühe CH_2O ära hingamisel saadud ATP abil peab olema võimalik mitu teist CH_2O ühikut oma kohtadele paigutada. Õnneks nii ongi: fotosünteesi käigus tekkinud süsivesiku „ärahingamisel" saadud ATP abiga on võimalik mitu süsivesikut eluprotsessides metaboliseerida – see molekulaarenergeetiline seos on üks Elu võimalikkuse põhitingimusi.



Joonis 7.1. Hingamise energeetiline ringe. Bioloogilise aineringe igas astmes – nt taimedes, loomades, bakterites – kasutatakse toiduna eelmises astmes üles ehitatud elusstruktuure. Osa toidust kulutatakse ATP sünteesiks hingamisel, selleks et ülejäänud toidust uus elusstruktuur üles ehitada. Kõik algab aga taimedes, kes valmistavad oma toidu ise (autotroofselt) fotosünteesi abil.

Joonisel 7.1 on skemaatiliselt kujutatud H_2O, CO_2 ja O_2 ringe elutsüklis. Taimede fotosünteesi produktiks on peamiselt süsivesikud, aga ka aminohapped – mis kõik kokku on tähistatud sõnaga „toit". Osa toidust suunatakse hingamisprotsessi, sünteesimaks seal ATP-d. Viimane on vajalik ülejäänud toidu struktuurseks ümberkujundamiseks, et moodustada taime organism tema juurte, varte, lehtede ja õitega. See protsess on joonisel tähistatud laineliselt, rõhutamaks energeetiliselt alla- ja ülesmäge liikuvate



Mõeldes energiaringest.

osareaktsioonide olemasolu, millest just viimaste läbiviimiseks vajatakse ATP-d.

Niimoodi valminud taime organism saab varem või hiljem toiduks ahela järgmises lülis, milleks on kujutatud loom. Ka nüüd kulub osa toitu ATP sünteesiks, mille energiaga kujundatakse ülejäänust välja loomne keha. Mingi osa toitu kulub seejuures veel loomse organismi kohastumise omapäradele, mille näiteks on kõrgema temperatuuri hoidmine ja lihaste liigutamine, aga ega energiakuluta toimi ka mõtlemine. Varem või hiljem saab ka loomast toit bakteritele, kes kõike sedasama jälle kordavad.

Kuna jutt algas elutsüklist, võiks nüüd arvata, et olles toiduks iseendale, muundavad bakterid paljude korduste tulemusena kogu neile kättesaadava orgaanilise aine lõpuks veeks ja süsihappegaasiks, sulgedes niimoodi elutsükli süsihappegaasi ja veena, nagu see on võrrandis 7.1. Kui see oleks niimoodi näiteks Amazonase vihmametsas, siis ei oleks õigustatud väide, et Amazonas on maakera kopsud, kes toodavad suure osa atmosfääris ringlevast hapnikust. Jah, toodavad küll palju hapnikku, aga sealne loomastik ja mikrofauna võivad selle ka ära tarbida. Teisest küljest aga oleme väga mures fossiilse kütuse liigse tarbimise pärast, mille tulemusena selles seotud süsinik väljub uuesti süsihappegaasina atmosfääri. Aga seesama fossiilne kütus on ju elutsükli kauakogunenud lõppprodukt. See tähendab, et üldiselt ei ole meie kujutletud tsükkel jõudnud nullbilansini, vaid pikka aega on osa toidust jäänud tarbimata, kogunedes söe ja nafta kujul maapõues ning hapniku kasvava hulga kujul atmosfääris.

Arvataksegi, et suurem osa õhuhapnikku on tekkinud fotosünteesist, mille produkt on jäänud oksüdeerimata. Kui see on nii, siis võime arvutada, mitu kg orgaanilist ainet (CH_2O ekvivalendis) peaks olema maa sees igal ruutmeetril. Normaalne atmosfäärirõhk on 101 300 Pa, millele vastab mass 101 300 / 9,81 = 10 326 kg õhku maapinna iga ruutmeetri kohal. Õhu keskmine molekulmass on $0{,}21 \cdot 32 + 0{,}78 \cdot 28 + 0{,}01 \cdot 36 = 29$ Da, seega iga m^2 kohal on 10 326 / 0,029 = 356 069 mooli õhku. Sellest 0,21 on O_2 osa, ehk $0{,}21 \cdot 356\,069 = 74\,774$ mooli O_2 m^{-2} = 2,39 tonni m^{-2}. Kuna fotosünteesis tekib CH_2O ja O_2 võrdsetes moolhulkades, peaks igal ruutmeetril olema sama palju moole CH_2O-d. Massiühikutes teeks see $74\,774 \cdot 30 = 2\,243\,235$ g = 2243 kg = 2,24 tonni süsivesiku ekvivalendis igal ruutmeetril. Puhta söena oleks seesama hulk $2{,}24 \cdot 12 / 30 = 0{,}9$ tonni. Tundub siiski uskumatu, et globaalse keskmisena on maapõues fossiilseid kütuseid nii palju!

Elutsüklis ülejäägina koguneva orgaanilise aine hulga määrab suhtarv, kui suur osa kättesaadavast toidust tuleb suunata hingamise kaudu ATP sünteesiks, et selle abiga saaks ülejäänud toitainest organismi üles ehitada. Eksperimentaalselt on olnud seda ülesannet kõige lihtsam lahendada taimedel, kus toitaine valmib nende eneste fotosünteesi käigus. Eesti teadlastest on siinkohal oma panuse andnud Heino Moldau (1934–2022), kes 1980. aastatel kasvatas türgi uba kinni-

ses valgustatud kambris, pidevalt mõõtes valguse käes taime sisenevat ja sealt pimedas väljuvat süsihappegaasi. Umbes nädala jooksul sisenenud CO_2-st sai eelduste kohaselt toitaine, millest osa väljus hingamisprotsessi kaudu. Tingimustest mõnevõrra sõltuvalt kulutatakse hingamiseks ära ligikaudu 25% toitainest, et ülejäänud 75% taime juurdekasvuks kasutada.

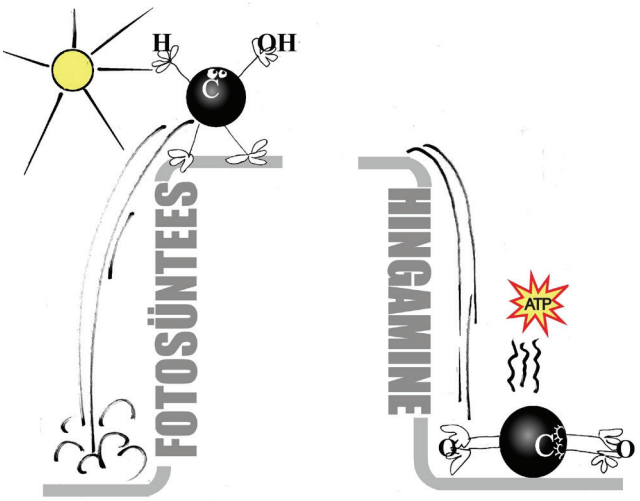
Seda kasvamiseks otseselt vajalikku energiakulu nimetatakse *kasvuhingamiseks*, aga taim – ega ka ükski teine organism – ei lõpeta hingamist ka täiskasvanuks saades. See nn *säilitushingamine* katab organismi funktsioneerimise pidevad kulud, mis on seotud ainete aktiivtranspordiga, peamiselt rakkude membraanpotentsiaali hoidmisega. Üldiselt hinnatakse, et täiskasvanud taime biomassi moodustamise ja säilitamise kõrval on kulunud teine niisama palju toitaineid hingamiseks. Loomses organismis liitub sellele veel lihaste töö ja kehatemperatuuri säilitamise kulu.

Teoreetiliselt lähenes sellele probleemile Hollandi teadlane F. W. T. Penning de Vries, püstitades küsimuse, mitu grammi glükoosi on vaja hingamisel kulutada selleks, et sünteesida 1 gramm organismi. Vastuse leidis ta suure töö tulemusena, lähtudes organismi üldisest keemilisest koostisest. Võttes arvesse iga ühendi sünteesiks teada olevaid keemilisi radu ja arvestades, et hingamine on vajalik toetamaks uue struktuurse biomassi sünteesi, fotosünteesi produktide transporti kasvukohtadesse, ioonide sidumist pinnasest ning ka lämmastiku ja väävli taandamist, leidis ta nendes protsessides kulutatava ATP hulga, kusjuures hinnata sai ka nukleiinhapete ja ensüümide ringluskulu. Näiteks kulus maisitaimel 1 g biomassi sünteesiks 1,34 g glükoosi koos mõninga hulga ammoniaagi ja mineraalainetega. Hingamises kasutati 0,14 g (4,38 mmol) hapnikku ja eraldus 0,24 g (5,46 mmol) süsihappegaasi. Niisuguste arvutuste tulemused sõltuvad sünteesitava biomassi koostisest ja kasutatava lämmastiku taandusastmest – on see ammooniumi või nitraadi kujul. Säilitushingamist ei olnud nendes arvutustes veel täiel määral arvesse võetud, nii et saadud tulemus on otseselt võrreldav Moldau töö tulemusega.

Oluline parameeter siin on hingamises ühe CO_2 eraldumise tulemusena sünteesitud ATP hulk, mis varasemates töödes arvestati olevat veidi suurem kui 6, kuid viimasel ajal loetakse veidi väiksemaks kui 5. Võrdluseks: fotosünteesis on ühe CO_2 sidumiseks vajalik ATP kulu veidi üle kolme. Allpool näeme, et glükolüüsi ja käärimise summas sünteesitakse 1 ATP kolme kasutatud C kohta, ehk see koefitsient on 0,3. Sellest järeldub, et glükolüüsi saavad ainsa hingamismehhanismina kasutada ainult parasiidid – sealhulgas ka haiguslikud kasvajad – kel on ainevahetuses võimalik tarbida mitu korda rohkem toitainet, kui nende endi rakkude sünteesiks tarvis läheb.

Niisugustest arvutustest arenes välja taimede produktsiooniteooria, milles püütakse arvesse võtta ka fotosünteesi kiirust määravaid protsesse – näiteks

seda, kuivõrd lehed varjutavad üksteist tihedas taimkattes ja missugune võiks olla lehtede ideaalne asend, et ka taimkatte sügavamatesse kihtidesse fotosünteesiks vajalikku valgust pääseks. Sel teemal on väärika panuse andnud Eesti teadlased Juhan Ross (1925–2002) ja Heino Tooming (1930–2004).



7.2. Kohastumised evolutsiooni käigus

Elu energiaringe protsessid – fotosüntees ja hingamine – on seotud gaaside CO_2 ja O_2 ülekandega ehk *gaasivahetusega* organismi ja keskkonna vahel. Primitiivsel juhul on ülekande mehhanism difusioon, mille kohta me juba teame, et selle kiirusest jätkub, kui gaasiline keskkond ei ole rakusisestest tarbimiskohtadest kaugemal kui mõni mikromeeter. Sellega ei ole probleeme ainuraksetel organismidel, kuid hulkraksetele tähendab see, et rakud ei tohi ladestuda paksude kihtidena. Reaalselt võimalik oleks poorne struktuur, kus iga raku välispinnast on suurem osa otseses kokkupuutes gaasiga. Taimelehtede sellele tingimusele vastava ehitusega me juba tutvusime fotosünteesi käsitledes, loomad on sellesama ülesande lahendanud, arendades välja poorse ehitusega organi – kopsud –, mille kaudu õhuhapnik siseneb organismi ja süsihappegaas väljub organismist.

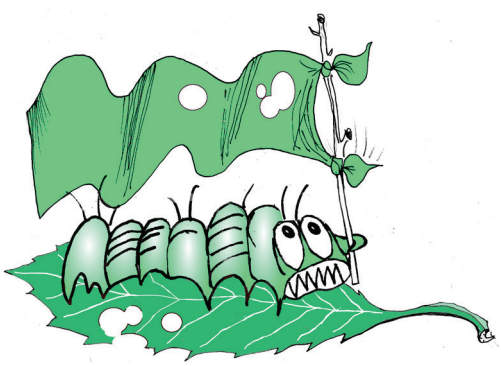
Taimedel on lisaks kiirele gaasivahetusele veel teinegi vältimatu tingimus: kogu suure hulkrakse struktuuri vajaduste rahuldamiseks jätkub valgusenergiat ainult siis, kui seda püüda suurelt pindalalt. Et valgust ei saa kokku koguda ja sisse hingata nagu gaase, on mõistlik kõrvuti laduda õhuke rakukiht, milles sisalduvad pigmendid neelaksid suurema osa nende peale langevast valgusest. Praktikas tähendaks see veepinda või niisket maapinda katvat rohelist kilet. See õhuke struktuur lahendaks ühekorraga nii difu-

siooni kui ka valgusenergia probleemi ja sisuliselt oleks vetikate või tsüanobakterite kiht. Aga see ehitis ei vasta hulkrakse organismi tähtsale põhimõttele, mille kohaselt rakud spetsialiseeruvad vastavalt ülesandele: difusioonist ei jätku, et õhukesest monoraksest kihist fotosünteesi produkte üle kanda eemal asuvatesse teistele ülesannetele spetsialiseerunud rakkudesse – näiteks juurtesse, mis seovad maapinnast mineraale. Siinkohal tuleb mängu ka veel üks uus nähtus, konkurents. Naabrit ei saa keelata, kui tema ehitab minu rakukihi peale veel ühe kihi, millest aga produktid võtab endale. Konkurents tekitas vajaduse tõsta valgust neelav rakukiht ikka kõrgemale kui naabril, aga see tõi kaasa rea teisi mehaaniliselt paratamatuid tingimusi.

Millelegi toetumata püsib horisontaalne vaid mõnekihiline rakustruktuur – nii nagu see taimelehes on 5- või 6-kihiline koos epidermidega. Sellise sisse sai juba paigutada ka ksüleemi ja floeemi torustiku, varustamaks iga rakku vee ja mineraalidega ning toimetamaks fotosünteesi produkti teistesse rakkudesse. Selles suunas on vabalt toimuv evolutsioon isegi liiale läinud – vähemalt inimesele kasuliku kultuurpõllunduse vaatepunktist. Järjest kasvatades uusi lehekihte kuni selleni, et iga ruutmeetri maapinna kohal kuhjub taimkattes viis või enam ruutmeetrit lehti, käib võistlus selle nimel, kellele kuulub kõige kõrgem, teisi varjutav lehekiht. Varem kasvatatud lehed – need, mis kunagi olid kõige kõrgemal – jäävad hiljem varju, nii et nende valmistamiseks kulutatud materjalid ja aeg kaotavad mõtte. Lehti ja neid toetavaid varsi kasvatatakse liiga palju, mille tulemusena reproduktiivorganitele jääb toitu vähemaks. Teraviljadel näiteks tähendab see terasaagi väiksemat osakaalu üldises biomassis, mis on vastuolus põllumehe huvidega.

„Roheline revolutsioon" põllumajanduses, mis põhimõtteliselt oli inimese vahelesegamine evolutsioonis just roheluse vähendamise suunas, päästis näiteks Mehhiko ja India rahvad näljahädast. See oli nisu kääbussortide väljaaretamine, autoriks USA päritolu agronoom Norman Ernest Borlaug (1914–2009, Nobeli rahuauhind 1970). Lühike vars on tugevam ega lamandu, aga ka lehtede arv on väiksem. Selle tulemusena oli näiteks Mehhikos nisu saak 1963. aastal kuus korda kõrgem kui 1944. aastal. Ka Juhan Rossi ja Heino Toominga pingutused olid suunatud sellele, kuidas vähendada taimkattes alumiste lehtede mõttetut varjutamist peale kasvavate lehtede poolt.

Kokkuvõttes aga tähendab see, et erinevatest vajadustest suunatuna on taimede evolutsioonilised kohas-



Elagu roheline revolutsioon!

tumised läinud loomsetest organismidest põhimõtteliselt erinevatele radadele. Taim on välja arendanud suure pinnaga poorse sisestruktuuriga lehestiku, mille välispind on suunatud valguse püüdmisele, poorne struktuur aga kiirele gaasivahetusele. Samalaadne vajadus maapinnast vett ja mineraale hankida on soodustanud ka suure pindalaga peene juuresüsteemi väljaarenemist. *Ksüleemi* ja *floeemi* juhtsoonte torustik ühendab lehed varte kaudu juurtega. Hiigelsuurt lehestikku kandes ja samal ajal juuripidi maa sees olles ei tule kõne allagi mõte otsida paremat elukohta, sooviga leida sobivamaid tingimusi kusagil mujal. Taim on kohastunud elama oma elu seal, kuhu seeme juhtub kukkuma, tulles toime kõigi selles kohas toimivate keskkonnaoludega – olgu need siis äärmuslik temperatuur, kuivus või suur soolasus. Taimedel puudub võime *toitu otsida* ja endale *sooja teha*. Äärmuslike tingimuste üle elamiseks on taimedes välja arenenud keerukamad ainevahetuse regulatsiooni süsteemid, mida loomsed organismid ei vaja. Olgu siin näiteks kasvõi lehtede õhulõhede avatuse reguleerimise keerukas süsteem, mida Eestis uuritakse professor Hannes Kollisti töörühmas Tartu Ülikoolis, või siis taimede sekundaarse metabolismi käigus eralduvad gaasid nagu isopreen ja monoterpeenid, mis signaliseerivad stressist, osaledes samal ajal ka atmosfääri fotokeemilistes protsessides. Neid uurib professor Ülo Niinemets Eesti Maaülikoolis.

See, et sõna „hingamine" tuletab kõigepealt meelde õhu sisse-välja liikumist kopsudes ja üldsegi mitte nõrka CO_2 emissiooni taimelehtedest, näitab, kuivõrd erinevat teed on evolutsioon läinud taimedes ja loomades. Selle asemel, et leppida kõigega, mida juhuslikku elukohta sattumine kaasa toob, on loomade evolutsioonil olnud „võitlev" iseloom: mitte painduda vastavaks keskkonnale, vaid *muuta keskkonda oma vajaduste järgi*. Näideteks selle kohta olgu liikumisvõime toidu otsimiseks ja kehatemperatuuri stabiliseerimine. Kui taimed asetavad oma juured ja lehed püünistena välja, et püüda sinna sattuvaid footoneid või vee ja nitraadi molekule, siis loomad täidavad oma seedetrakti toiduga aktiivselt niipea, kui tekib nälg. Seedekulgla ei ole ju loomorganismi siseosa, vaid selle sissepoole eksponeeritud pind, mille lähedale paigutatakse toit ja kuhu eritatakse selle esialgseks lagundamiseks vajalikud kemikaalid. Püsisoojasus aga on üks täiuslikemaid kohastumisnähtusi, kus osa kätte saadud toidust põletatakse, tagades sellega biokeemiliste reaktsioonide kiireks toimimiseks vajaliku temperatuuri. Karvkate (või loomanahkne kasukas nendel, kel karvkate puudub) on lisakohastumine liigse energiakulu vähendamiseks külmal ajal.

Kõige otsesemalt hingamisega seostuv kohastumisnähtus on poorse struktuuriga organ, milles hapniku ja süsihappegaasi difusioonitee vedelikus on viidud miinimumini. Putukatel võib see struktuur paikneda keha välispinna lähedal, nii et õhk liigub sinna tuulega, kuid kaladel (lõpused) või loomadel (kopsud) kasutatakse lihaseenergiat, et õhku (või



Karvkate või kasukas.

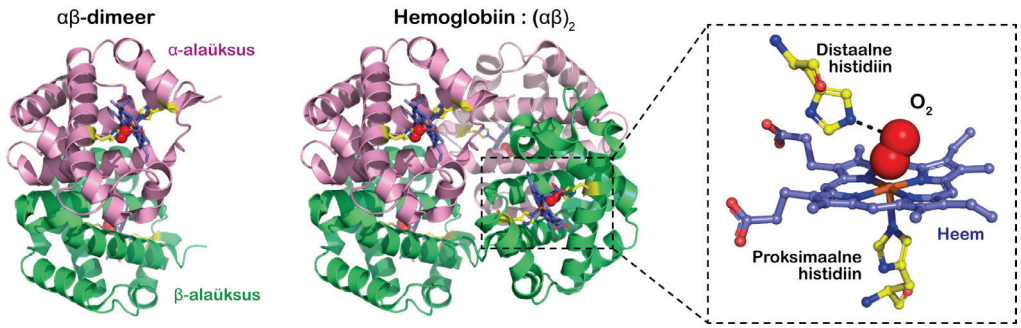
hapnikurikast vett) sinna pumbata. See on kohastumisnähtus, mis füüsikaseadusi otstarbekalt kasutades tagab välisõhu ja organismi vahel gaasivahetuse vajaliku kiiruse.

7.3. Vereringe ja hemoglobiin

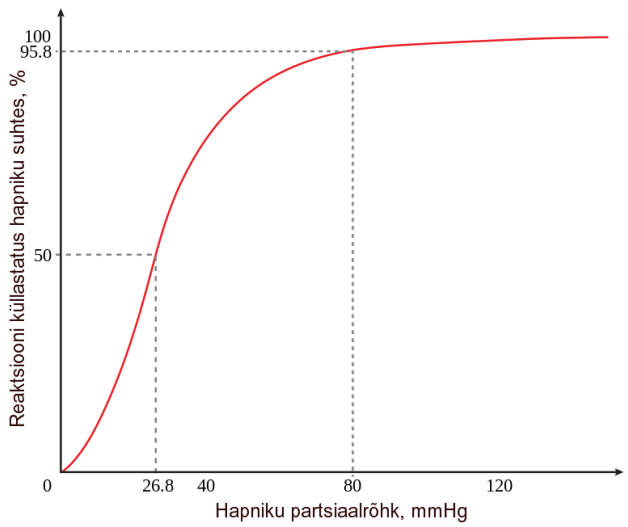
Kuid see pole kaugeltki veel kõik. Hapnik peab jõudma iga rakuni, asetsegu see kopsust kasvõi mitme meetri kaugusel, kuid difusioon transpordivahendina ei tule siin üldse arvesse. Voolamine on füüsikaline mehhanism, mis erineb difusioonist sellega, et kõik molekulid liiguvad kindlaksmääratud suunas. Et seda kasutada, tuleb välja arendada keerukas torustik, mis määrab selle kindla liikumissuuna niimoodi, et vool mööduks lähedalt igast rakust. See torustik on vereringe, mis on evolutsiooni üks suuremaid saavutusi hulkraksetes organismides, jäädes alla ehk vaid närvisüsteemile. Vereringe on nagu maanteede võrgustik, milles mõni tee möödub lähedalt ka metsatagusest majakesest. Vere kaudu saab edasi toimetada toitaineid ja signaalaineid, kuid tema peamine roll on teha hingamine – see Elu põhifunktsioon – võimalikuks organismi igas rakus, tuues kopsudest kohale hapniku ja viies rakkudes koguneva süsihappegaasi kopsudesse, et see organismist välja toimetada.

Juba fotosünteesiga seoses täheldasime, et hapniku lahustuvus vees on vaid mõni protsent – palju väiksem kui süsihappegaasil, mille kontsentratsioon vees võib 16 °C juures olla isegi võrdne kontsentratsiooniga õhus, kõrgemal kehatemperatuuril aga on ikkagi veel üle 50% kontsentratsioonist õhus (joonis 6.7). See tähendab, et kuigi seda ehk saaks teha süsihappegaasiga, ei ole hapnikku võimalik üle kanda lihtsa lahustuvuse teel – see tuleb siduda mingi võimekama kandjaga. Hapniku kandjaks veres on valk *hemoglobiin*. Hemoglobiini struktuuri (joonis 7.2) määras 1959. aastal Austria päritolu Suurbritannia bioloog Max Perutz (1914–2002, Nobeli keemiaauhind koos John Kendrew'ga 1962).

Kui hapnikku ei juhtu olema, on heemiga nõrgalt seotud vee molekul. Hapnik O_2 tõrjub vee eemale ja moodustab sideme heemi Fe^{2+} rauaga, nii et üks aatom seondub kovalentselt, teine



Joonis 7.2. Inimese hemoglobiini struktuur (PDB ID: 1GZX). Metalloproteiin hemoglobiin koosneb neljast alaüksusest (kaks α- ja kaks β-alaüksust), mis on omavahel kahekaupa paardunud [$(\alpha\beta)_2$-tüüpi struktuur]. Iga alaüksuse kohta on struktuuris üks α-tüüpi heem. Heemi porfüriinringi keskmes olev raua aatom (Fe^{3+}) on oksühemoglobiinis seotud ühe hapniku molekuliga, teiselt poolt aga valgulise alaüksuse histidiini jäägiga.



Joonis 7.3. Hemoglobiini tasakaal hapniku rõhuga välisõhus. Ordinaatteljel on protsentuaalne osa hemoglobiinist vereplasmas, millega on seotud hapnik, abstsisteljel aga hapniku partsiaalrõhk vere kohal olevas õhus (normaalselt on see 0,21 · 760 = 160 mmHg).

jääb esimese suhtes nurga alla. Selle tulemusena lokaliseerub elektron hapnikule, mis redutseerub superoksiidiooniks, raud aga oksüdeerub Fe^{3+} seisundisse. Üks gramm hemoglobiini võib siduda 1,34 ml hapnikku. Tänu sellele, et hemoglobiini on veres väga palju, suureneb vere hapnikusidumise võime umbes 70-kordselt lahustumisega võrreldes. Hapniku ja raua vaheline side ei ole siiski mitte ülitugev,

vaid hapniku tasakaaluliselt seotud kogus sõltub tema partsiaalrõhust (joonis 7.3)

Hemoglobiin küllastub hapnikuga juba siis, kui selle välisrõhk on umbes 80 mmHg, mis on pool õhus normaalselt olevast. Rõhul 8 mmHg on aga suurem osa hapnikust hemoglobiinilt vabanenud O_2-na, tagastades elektroni rauale selle Fe^{2+} seisundis. Tasakaalukõver selgitab, missugustel tingimustel on hemoglobiini ja sellega sarnaste hapnikukandjate (nagu vase ioonvormil põhinev *hemotsüaniin* molluskites) kasutamine võimalik elu toetamiseks suurtes hulkraksetes organismides. Esiteks, hapniku partsiaalrõhk välisõhus peab olema juba piisavalt kõrge, et kandja tasakaaluliselt küllastada. Teiseks, hingav rakk peab olema suuteline „imema" hapniku kandjalt – viima O_2 kontsentratsiooni rakus nii madalale, et see vabaneks hemoglobiinilt. See tingimus on tsütokroomi oksüdaasil õnneks täidetud – intensiivne hingamine on võimeline O_2 kontsentratsiooni rakkudes langetama tasemele, mis vastab gaasilise faasi kontsentratsioonile alla 1%. Need tingimused aga tähendavad, et hulkraksed heterotroofid võisid arenema hakata alles pärast seda, kui tsüanobakterite ja taimede fotosünteesi tulemusena oli atmosfääri piisavalt hapnikku kogunenud.

Hemoglobiini tähtsust teades ei tule imestada, et seda valku on selgroogsete, eriti imetajate organismis väga palju. Hemoglobiin paikneb vere punalibledes ehk *erütrotsüütides*. Inimesel on need väikesed, umbes 6–8 μm diameetriga ja 1–2 mm paksud kergelt kausjad rakud, üldarvuga umbes 70% keha kõigist rakkudest. Selgroogsetes organismides moodustuvad erütrotsüüdid luuüdis tavalisel rakusünteesi viisil, kuid imetajates täiskasvanult kaotavad elusraku olulised tunnused: neil puuduvad tuum, mitokondrid ja rakuplasma struktuurid, järele on jäänud vaid membraaniga ümbritsetud kotitäis hemoglobiini – kuid siiski on alles glükolüüsiraja ensüümid. Erütrotsüüdi membraanil peavad aga olema erilised omadused. Kõigepealt peab see olema ülielastne, kuid tugev, sest vereringe kõige peenemad kapillaarsooned on isegi veidi peenemad kui erütrotsüüdi läbimõõt. Neid sealt läbi pressides – erütrotsüüdi membraan otse vastu kapillaari seina – hoitakse hapniku difusioonitee vedelikus võimalikult lühike, arvestades et ülekanne läbi kapillaaride seinte on ikkagi difusioon. Membraanivalkude tõukuvad pinnalaengud peavad vältima kokku kleepumist erütrotsüütidel omavahel ja kapillaari seinaga – just nimelt erütrotsüüdi membraani välispind määrab vere peamised klassifikaatorid, sealhulgas hüübivuse.

Oleme tähelepanu pööranud hapniku transpordile, kuid ei tohi unustada, et kõigis rakkudes eraldub hapniku neeldumisega umbes võrdses koguses süsihappegaasi – ja see tuleb sealt välisõhku toimetada. Süsihappegaasi transpordiga on siiski probleeme vähem kui hapnikuga. Kõigepealt juba rõhutasime, et süsihappegaasi lahustuvus vereplasmas on palju suurem kui hapnikul. Tähtsamat rolli kui lahustuvus mängib aga bikarbonaatne tasakaal (selle kohta vaata ka valemid 6.9–6.11):

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \quad (7.2)$$

Võrrandi 7.2 kohaselt on võimalik viia bikarbonaadi HCO_3^- tasakaaluline kontsentratsioon väga kõrgele, kui reaktsiooni käigus vabanev prooton eemaldada, sidudes selle puhvriga – see tähendab, hoida pH konstantselt kõrge. Tasakaalulised CO_2 ja HCO_3^- kontsentratsioonid on võrdsed siis, kui pH on 6,2 (pK = 6,2). pH = 7,2 juures on bikarbonaati juba kümme korda rohkem, pH = 8,2 juures aga sada korda rohkem kui lahustunud süsihappegaasi. Seega kergelt aluselise pH väärtuse juures kannab vereplasma süsihappegaasi bikarbonaadi kujul kopsudesse, eraldi kandjat ei olegi vaja. Kopsus aga väljub gaasifaasi ikkagi CO_2, mis tekib kohapeal võrrandi 7.2 pöörde kohaselt. Vajalik on, et veres oleks karboanhüdraasi – see ensüüm kiirendab süsihappegaasi muidu väga aeglast hüdrateerumist/dehüdrateerumist sadu kordi.

Niisiis, süsihappegaas ei seondu hemoglobiinile hapniku asemele, vaid väljub organismist vereplasmas, kasutades sealseid puhveromadustega aineid prootoni ajutise kandjana. Küll aga ei tohi jätta märkimata, et hapniku asemele seondub väga hästi vingugaas CO, hoides ennast seal palju tugevamini kinni kui hapnik.

7.4. Glükoosi transport

Glükoos kui hingamise peamine lähteaine viiakse vereringesse soolestiku seedeprotsessides. Seal toimub glükoosi transport termodünaamiliselt vastumäge, rakkudes oleva kõrgema kontsentratsiooni suunas. Ameerika biokeemik Robert Kellogg Crane (1919–2010) avastas *sümpordi* mehhanismi, milles glükoosi transport kõrgemale kontsentratsioonile toimub paralleelselt Na^+ iooni kandumisega samas suunas madalamale kontsentratsioonile (SGLT tüüpi transporter). Tänapäeval on tuntud ka *antiporterid*, mis töötavad analoogselt, kuid gradiendist energiat andev ioon liigub transporditavale ainele vastupidises suunas – niisugune mehhanism võib glükoosi transportida rakku, kasutades K^+ antiporti rakust välja.

Vereringes stabiliseeritakse glükoosi kontsentratsioon küllalt kõrgele väärtusele, tänu millele glükoosi ülekanne verest rakkudesse toimub passiivsete transporterite kaudu termodünaamiliselt allamäge. Tänapäeval on identifitseeritud palju glükoosi transportereid – näiteks inimgenoomis 14 erinevat – kuid üldpõhimõte on neil sarnane. Näiteks GLUT1 nimeline on kõrge afiinsusega (madal K_m) põhiline transporter, kindlustamaks rakkudes hingamise tarbeks piisava glükoosi baaskontsentratsiooni. Selles on 492 aminohappejääki organiseerunud 12 transmembraanse alfa-heeliksina *amfipaatiliselt*, mis tähendab, et nende vahele jääv kanal on ühes otsas polaarne (hüdrofiilne) ja teises otsas mittepolaarne (hüdrofoobne). Glükoosi sidumine ühelt või teiselt poolt indutseerib vahelduva konformatsioonimuutuse, mille käigus seestpoolt seotud glükoosile avaneb võimalus välja pääseda,

väljastpoolt seotud glükoosile aga rakku sisse pääseda. See passiivne süsteem võimaldab glükoosi kahesuunalist liikumist, mille netotulemuse määrab kontsentratsiooni gradient – tavaliselt on ülekaalus glükoosi seondumine verest rakku.

Glükoosi hulk veres stabiliseeritakse 4–5 mM kontsentratsiooni juurde insuliinitundliku regulatsioonisüsteemi abil. Aktiivne toitumine võimaldab glükoosi verre toimetada kiiremini kui organism seda antud hetkel tarbida suudab. Ülearune glükoos toimetatakse siis verest välja ning ladustatakse glükogeenina maksas ja lihastes või rasvana spetsiaalsetes rakkudes. Mõlemad ladustamisviisid toimuvad polümeeri kujul, mis on paratamatu vältimaks osmootse rõhu tõusu. Veres on glükoosi kontsentratsioon umbes poolküllastav või kõrgem peaaegu kõigi GLUT tüüpi transporterite jaoks, mistõttu lihtsalt kontsentratsiooni tõusust glükoosi kiiremaks eemaldamiseks ei piisa, vaid muuta tuleb töövõimeliste transporterite arvu rakumembraanis. See on teostatav väga keeruka mehhanismi kaudu, milles osalevad insuliinitundlikud GLUT4 tüüpi transporterid.

Ribosoomidel vastselt kokkupandud GLUT4 transporterid ei paigutu otsekohe oma töökohale rakumembraani, vaid kõigepealt kogutakse need tagavaraks *transport-vesiikulites*. Kui insuliin kinnitub rakumembraanis vastavale retseptorile, saab alguse signaali ülekande rada, mis ühendab transport-vesiikulid rakumembraaniga, sellega aktiveerides reservis olnud GLUT4. Insuliin on peamine hormoon, mis aktiveerib verest glükoosi eemaldamist, salvestades selle polümeersed vormid rasva- ja maksarakkudes.

Glükoosi kiire tagasitoomine verre toimub peamiselt selle varuvormidest, kuigi kaasa aitab ka kõva kõhutäis. Protsessi reguleeritakse peamiselt varuvormide lagundamise kiiruse kaudu, mis on omakorda keerukas reaktsioonide süsteem. Kõrge insuliinitase näiteks inhibeerib sellesuunalist metabolismi maksas, hoides glükoosi kontsentratsiooni madalal ja aidates sellega kaasa glükoosi passiivsele voolamisele verest säilituskohtadesse. Madala insuliinikontsentratsiooni juures tõuseb glükoosi tase varuvorme ladustavates rakkudes ja algab selle sissevool verre.

Ka insuliin ise kogutakse ja säilitatakse varuks vastavates vesiikulites. Kui glükoos seondub vastavale retseptorile pankrease beetarakkudes, siis käivitub signaalikaskaad, mis vabastab insuliini vesiikulitest verre. Vere glükoositaseme regulatsioon GLUT4 aktiivse hulga muutmise teel on ilus näide kaskaadefektist, milles ligandi seondumine retseptoriga membraanil viib signaali võimendumise kaudu raku ainevahetuse muutumiseni. Mis puudutab aga hingamise regulatsiooni, siis enamikus keharakkudes hoiab GLUT1 mingi glükoosi fooni, mis on hingamiseks küllaldane. Seega, *lähteaine* kättesaadavust *hingamise regulatsiooniks üldiselt ei kasutata*. Erandiks on ehk südamelihase rakud, kus GLUT4 aktiivne hulk võib muutuda, parendades glükoosi kättesaadavust selle vajaduse tõustes (vt ka alajaotused 7.11.6 ja 7.11.7).

7.5. Glükoosi ärakasutamine – glükolüüs

Fotosünteesi vaadeldes alustasime vee lagundamisega valgusenergia toimel, läbisime siis elektronitranspordiahela, mille käigus sünteesiti ATP, selle lõpus aga moodustus reduktiivjõud NADPH. Siis süvenesime fotosünteesi biokeemilistesse reaktsioonidesse, alustades fosfoglütseerhappe taandamise ja trioosfosfaatide sünteesiga, milleks kasutati ära valgusreaktsioonide abiga sünteesitud NADPH ja ATP. Väljusime siis kloroplasti piirest ja nägime, kuidas tsütosoolis kaks trioosfosfaati kondenseerusid heksoosfosfaadiks, kahte heksoosfosfaati sobivalt ühendades saime sahharoosfosfaadi ja lõpuks suhkru.

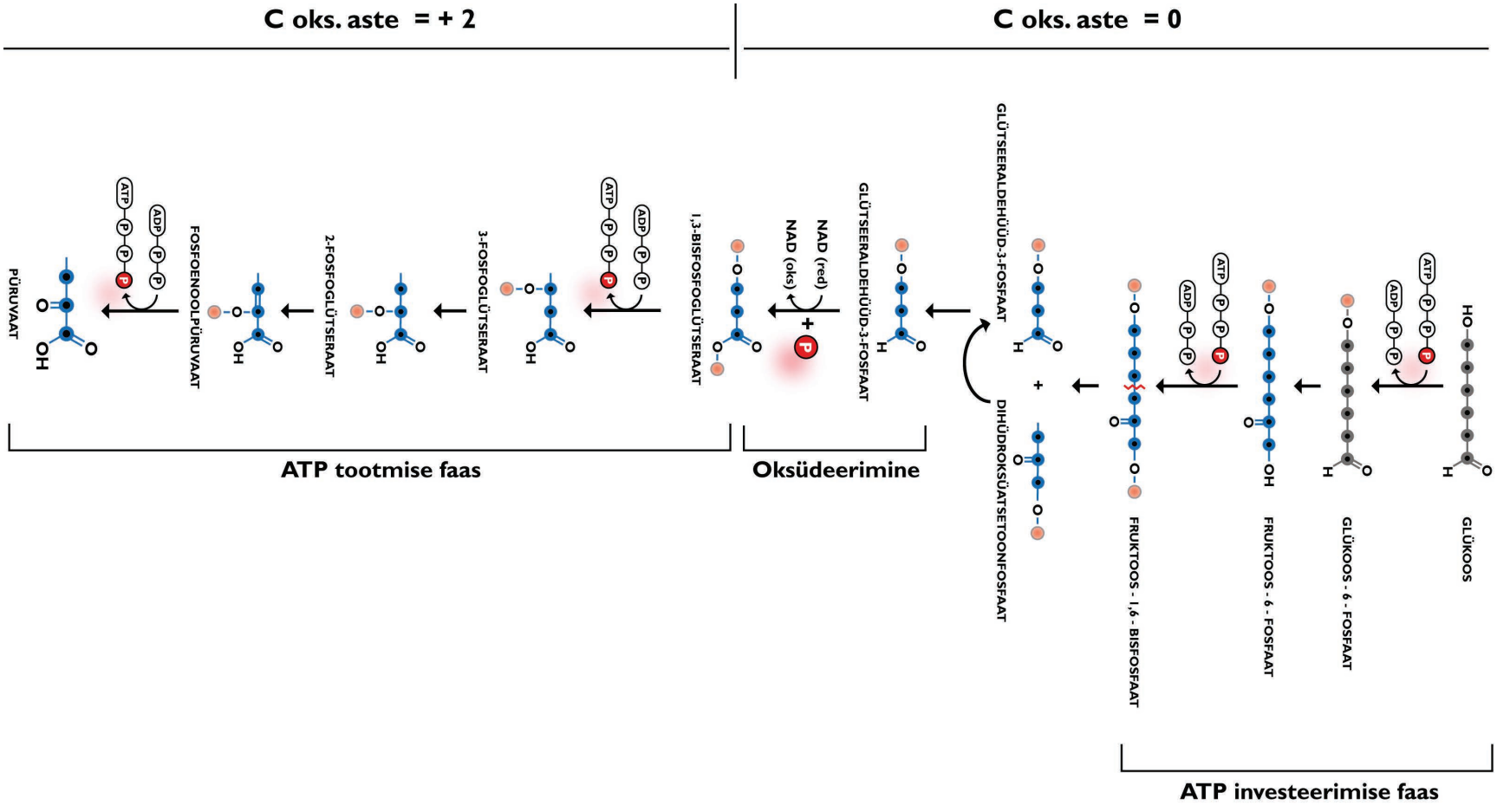
Kuna hingamisprotsess on fotosünteesile vastassuunaline, siis on loomulik seda ka kirjeldada vastupidises järjekorras, alustades suhkrute lagundamisega trioosideks ja siis oksüdeerides need kolmesüsinikulisteks orgaanilisteks hapeteks. Järgmises, kaheksandas peatükis siseneme tsütosoolist mitokondrisse, et võtta vaatluse alla nende orgaaniliste hapete täielik oksüdeerimine süsihappegaasiks koos elektroni ülekandega NAD^+-le tsitraaditsüklis. Üheksandas peatükis lõpetab protsessi elektronide ülekandumine NADH-lt transpordiahela kaudu hapnikule, millega paardunud ATP süntees on hingamisprotsessi mõte ja tulemus.

Lähtudes sellest, et loomsetes organismides on hingamise peamiseks lähteaineks vere glükoos, jätame sahharoosi siin kõrvale ja alustamegi sellest. Glükolüüsiraja üldskeem (joonis 7.4) eristab selle kolm peamist faasi. Protsess algab kuuesüsinikulise glükoosi struktuuri ettevalmistamisega, et teha võimalikuks molekuli lagundamine kaheks trioosiks. Selleks on vaja ketorühma sobivalt ümber paigutades ette valmistada lõhestumiskoht, siis aga tekitada molekulis lõhestumiseks vajalik sisemine pinge, lisades sellele kaks fosfaati.

Rada algab glükoosi C6 fosforüülimisega, kuid see on vaid sissejuhatus järgnevale. Raja teises reaktsioonis allutatakse fosforüülitud glükoos isomeraasi toimele, mille käigus karbonüülrühm (C=O) paikneb ümber C1 süsiniku juurest C2 süsiniku juurde ehk aldoos (glükoos) isomeriseerub ketoosiks (fruktoos). See ümberpaiknemine osutub hädavajalikuks, et lõhestada fruktoosbisfosfaat aldolaasi toimel kaheks kolmesüsinikuliseks süsivesikuks. Lõhestamine hõlmab C3 ja C4 süsinike vahelise sideme katkestamist, aga orgaaniliste reaktsioonimehhanismide kohaselt on see võimalik vaid juhul, kui katkestatava sideme naabruses on olemas karbonüülrühm. Enne lõhestamist tekitatakse molekulis selleks vajalik sisepinge, fosforüülides ka fruktoosfosfaadi C1 süsiniku.

7.5.1. Reaktsioon 1: glükoosi fosforüülimine

Kuigi glükolüüsis on ATP bilanss positiivne, algab rada siiski ATP kulutamisega, et hilisem ATP süntees biokeemiliselt võimalikuks teha. Ensüüm *heksokinaas* kannab ATP molekuli γ-fosfaatrühma

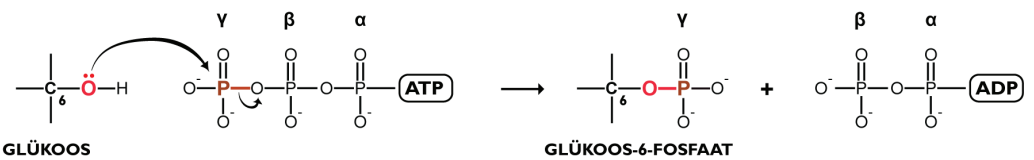


Joonis 7.4. Glükolüüsiraja üldskeem. Kujutatud on olulisemad vaheühendid, tuues esile süsinikuaatomite arvu igühes. Punane mumm tähistab fosfaatrühma ($H_2PO_4^-$), otsmine vesinik on tähistamata. *Energia investeerimise faasis* kulutatakse kahe ATP molekuli energia rajale siseneva glükoosi molekuli aktiveerimiseks. Investeeritud energia saadakse koos kasumiga tagasi *energia tootmise faasis*, kus kummagi kolmesüsinikulise vaheühendi arvel saadakse mitte üks, vaid kaks molekuli ATP-d, lisaks ka redutseeritud NADH.

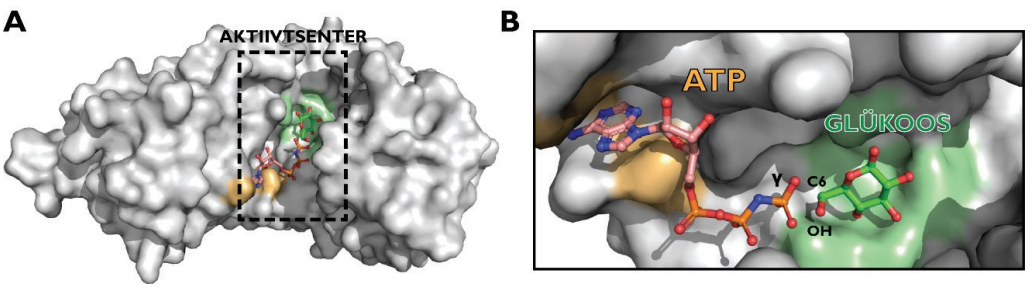
glükoosi C6 süsiniku aatomiga sidemes oleva hapniku OH rühma külge. Selle reaktsiooni tulemusel asendub γ-fosfori aatomi senine –O– side β-fosfaatrühmaga uue –O– sidemega glükoosi C6 süsiniku juures (joonis 7.5). Kuna üks kovalentne side asendub siin teisega ja glükoosi C6–OH-rühma hapnik käitub selles reaktsioonis nukleofiilina, nimetatakse seda tüüpi reaktsiooni orgaanilises keemias *nukleofiilseks asendusreaktsiooniks*.

Heksokinaasi ruumilist struktuuri ühes tema reaktsioonitaskusse seondunud glükoosi ja ATP molekuliga kujutab joonis 7.6. Nagu sellelt näha, on reaktsioonitaskus ATP ja glükoosi vastastikune paigutus väga soodne fosfaatrühma ülekandeks ATP-lt glükoosile, sest ATP γfosfaatrühm ja glükoosi C6–OH-rühm paiknevad reaktsiooniks sobivas asendis teineteisele väga lähedal.

Glükoosi fosforüülimisega kaasneb ka vabaenergia vähenemine. Nagu teame, on ATP molekuli energiavaru peidetud just tema trifosfaatrühma. β- ja γ-fosfaatrühma ühendava fosfoanhüdriidsideme katkestamisega kaasneb



Joonis 7.5. Orgaanilise keemia seisukohalt kujutab glükoosi fosforüülimine endast nukleofiilset asendusreaktsiooni, kus nukleofiilina käitub glükoosi C6–OH-rühma hapniku aatom. See reageerib ATP γ-fosfaatrühma fosfori aatomiga, kusjuures fosfori aatomi senine side β-fosfaatrühmaga katkeb.

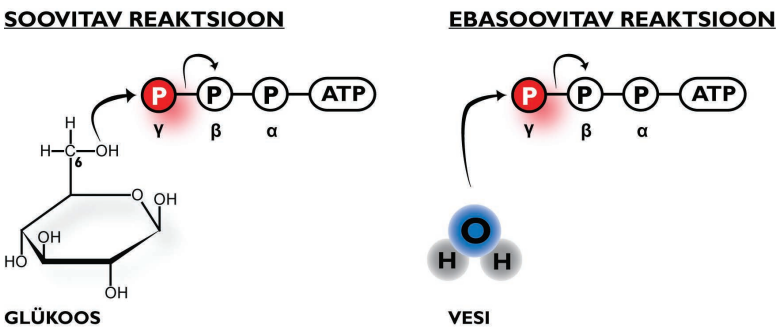


Joonis 7.6. Heksokinaasi struktuur. Paneel A: reaktsioonitasku paikneb ensüümi kahe osa (nn domeeni) vahel. Sellega peidab ensüüm ATP ja glükoosi oma sisemusse, kust vee molekulid on välja tõrjutud, et fosfaatrühm saaks segamatult üle kanduda. Paneel B: lähivaade heksokinaasi reaktsioonitaskule, rõhutamaks funktsionaalrühmade (C6–OH-rühm glükoosis ja γ-fosfaatrühm ATP-s) soodsat paigutust, mille tagavad oranži (ATP positsioneerimiseks) ja rohelisega (glükoosi positsioneerimiseks) esile tõstetud aminohapped.

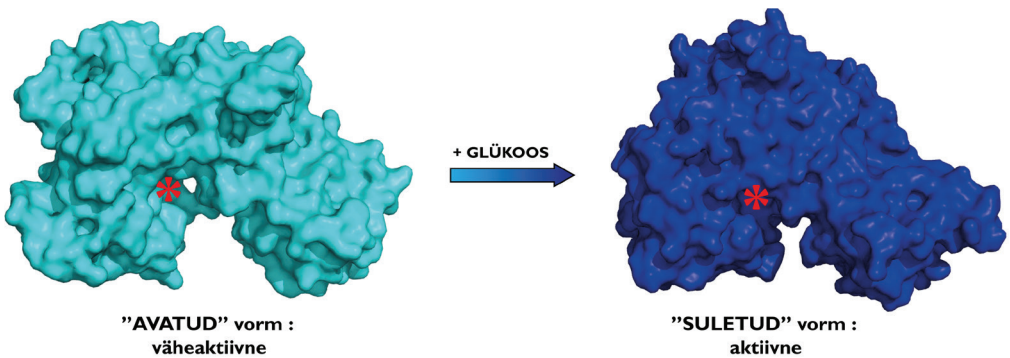
seetõttu energia vabanemine, mis teeb fosfaatrühma ülekande pöördumatuks.

Nagu öeldud, keemilises mõttes kujutab heksokinaasi reaktsioon endast glükoosi C6–OH-rühma hapniku reaktsiooni ATP γ-fosfaatrühma fosforiga. Niisamasugune H–OH-rühm on olemas aga ka vee molekulis. Arvestades asjaolu, et vee kontsentratsioon rakus on ligi kümme tuhat korda kõrgem glükoosi kontsentratsioonist, peaks heksokinaas massitoime seaduse kohaselt valdavalt katalüüsima ainevahetuse seisukohalt kasutut fosfaatrühma ülekannet veele (joonis 7.7). Selle ebasoovitava reaktsiooni peavad vältima kõik fosfaati ülekandvad ensüümid.

Ilma reaktsioonitaskusse seondunud glükoosita on heksokinaas avatud vormis (joonis 7.8) ja pole võimeline katalüüsima. Glükoosi seondumisel rektsioonitaskusse

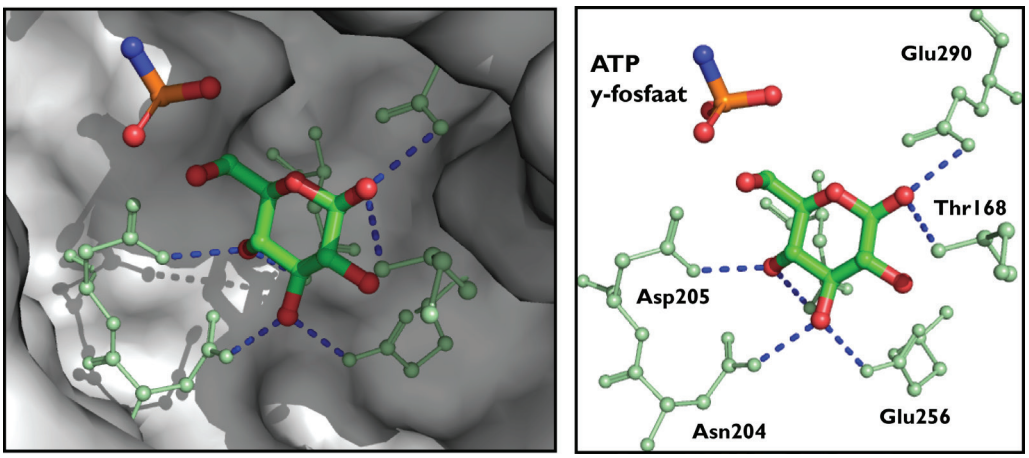


Joonis 7.7. Vesi kui glükoosiga konkureeriv substraat heksokinaasi reaktsioonitaskus. Kuna keemiliselt kujutab heksokinaasi reaktsioon ATP γ-fosfaatrühma ülekannet glükoosi C6–OH-hüdroksüülrühmale, siis on võimalik, et heksokinaas katalüüsib fosfaatrühma ülekannet hoopiski tema reaktsioonitaskusse sattunud vee molekulile.



Joonis 7.8. Heksokinaasi üleminek katalüüsivõimetust avatud vormist katalüüsivõimelisse suletud vormi toimub ainult siis, kui reaktsioonitaskusse on seondunud D-glükoos. Reaktsioonitasku sulgumine pressib sealt eemale vee molekulid, sellega vältides ATP ebasoovitavat reaktsiooni veega.

läheb heksokinaas üle suletud vormi, eemaldades vee molekulid reaktsioonitaskust. Seejuures korraldub tasku ruumiline struktuur ümber nii, et just glükoosi C6–OH-rühm on ATP *γ*fosfaatrühma suhtes reaktsiooniks soodsalt positsioneeritud. Heksokinaasi selline üleminek avatud vormist suletud vormi toimub tänu energiale, mis vabaneb tänu nõrkade keemiliste sidemete moodustumisele glükoosi hüdroksüülrühmade ja reaktsioonitasku aminohapete vahel (joonis 7.9). Kuna smasugused vesiniksidemed ei moodustu vee molekulidega, siis ei sulgu see vee sattumisel reaktsioonitaskusse. Niimoodi väldib heksokinaas ATP *γ*-fosfaatrühma ebasoovitavat ülekannet veele.



Joonis 7.9. Vesiniksidemed heksokinaasi reaktsioonitaskus. Glükoosi molekuli –OH-rühmad annavad hulgaliselt vesiniksidemeid reaktsioonitasku aminohapetega (sinine katkendjoon). Nende moodustumisel vabanev energia aitab heksokinaasil minna glükoosi fosforüülimiseks vajalikku suletud vormi. Veega sellised vesiniksidemed ei moodustu.

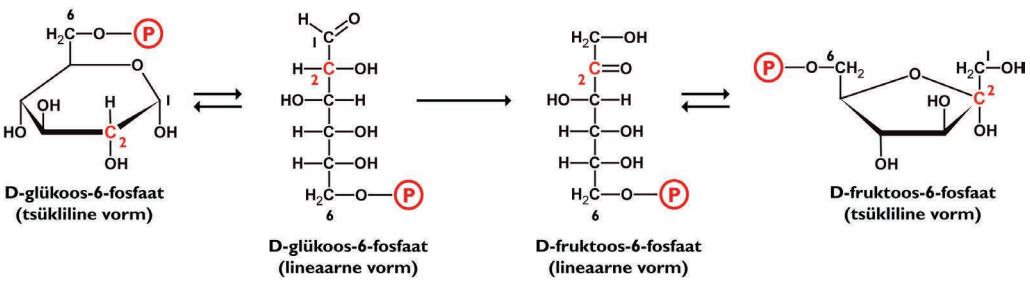
Erinevad koed sisaldavad erinevat tüüpi heksokinaasi. Ajus ja lihsarakkudes esinevad heksokinaasi isoensüümid *heksokinaas I* ja *heksoniaas II* seovad glükoosi väga tugevalt, nii et normaalse vere glükoositaseme (4–5 mM) korral on glükoosi fosforüülimine kindlustatud. Maksas seevastu esineb isoensüüm *heksokinaas IV* (tuntud ka *glükokinaasi* nime all), mis seob glükoosi ligi 100 korda nõrgemini kui lihase heksokinaas. See on tingitud maksa kesksest rollist glükoneogeneesis, mis on glükolüüsile vastassuunaline reaktsioonijada, kus glükoosi fosfosrüülimine ei tohi domineerida.

7.5.2. Reaktsioon 2: glükoos-6-fosfaadi isomeriseerumine fruktoos-6-fosfaadiks

Glükoosi fosforüülimisele järgneb tekkinud glükoos-6-fosfaadi (fosforüülitud

aldoosi) *isomeriseerumine* fruktoos-6-fosfaadiks (fosforüülitud ketoosiks) ensüümi *fosfoglükomutaas* katalüüsitud reaktsioonis (joonis 7.10).

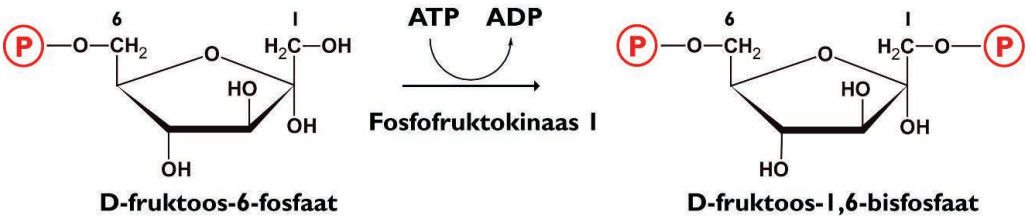
Fosfoglükomutaasi katalüüsitud isomerisatsioonireaktsiooni tulemusena nihkub karbonüülrühm –C=O heksoosi süsinikselgroo positsioonist 1 positsiooni 2, otse C3 ja C4 süsinikuaatomite vahelise sideme kõrvale. Karbonüülrühma see asend on eeltingimuseks C3 ja C4 vahelise sideme katkestamiseks, seega heksoosi järgnevaks poolitamiseks glükolüüsiraja 4. reaktsioonis. Erinevalt glükoosi (ja fruktoos-6-fosfaadi) fosforüülimisreaktsioonist, mis suure vabaenergia languse tõttu on praktiliselt pöördumatu, on glükoos-6-fosfaadi isomeriseerimisega kaasnev vabaenergia muutus väike ja reaktsioon seega pöörduv.



Joonis 7.10. Glükoos-6-fosfaadi isomeriseerumine fruktoos-6-fosfaadiks fosfoglükomutaasi toimel. Ülevaatlikkuse mõttes pole tsüklilistes vormides kõik vesinikuaatomid näidatud.

7.5.3. Reaktsioon 3: fruktoos-6-fosfaadi täiendav fosforüülimine

Glükoosi fosforüülimisega keemiliselt sarnane ATP-d kasutav reaktsioon leiab glükolüüsirajas aset veel teiselgi korral, see on fruktoos-6-fosfaadi fosforüülimne fruktoos-1,6-bisfosfaadiks ensüümi *fosfofruktokinaas*-1 (PFK-1) katalüüsitud reaktsioonis (joonis 7.11). Fruktoos-6-fosfaat fosforüülitakse nüüd veel teisest otsast (C1 süsiniku juurest), nii et tekib fruktoos-1,6-bisfosfaat. Mehhanismi poolest on see reaktsioon sarnane glükoosi fosforüülimisega rektsioonis 1. Fruktoosi topeltfosforüülimine tekitab fosfaatrühmade vahel sisepinge, mis energiseerib molekuli lõhustumist trioosfosfaatideks. Kuna just see reaktsioon määrab ahela järgnevatesse reaktsioonidesse sisenevate trioosfosfaatide hulga, on fruktoos-1,6-bisfosfaadi moodustumise reaktsioon glükolüüsirajas ka tähtis kontrollpunkt.

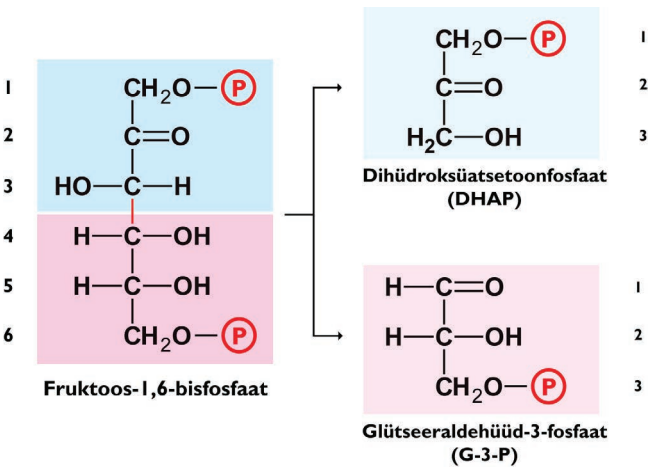


Joonis 7.11. Fosfofruktokinaas 1 katalüüsitud fruktoos-6-fosfaadi fosforüülimine fruktoos-1,6-bisfosfaadiks. Pangem tähele, et bisfosfaatides tõmbab –O– side fosfaatrühmad teineteise lähedale, mis suurendab nende omavahelist tõukumist niisamuti nagu ATP koosseisus olles.

7.5.4. Reaktsioon 4: fruktoosi lõhestamine kolmesüsinikulisteks suhkruteks

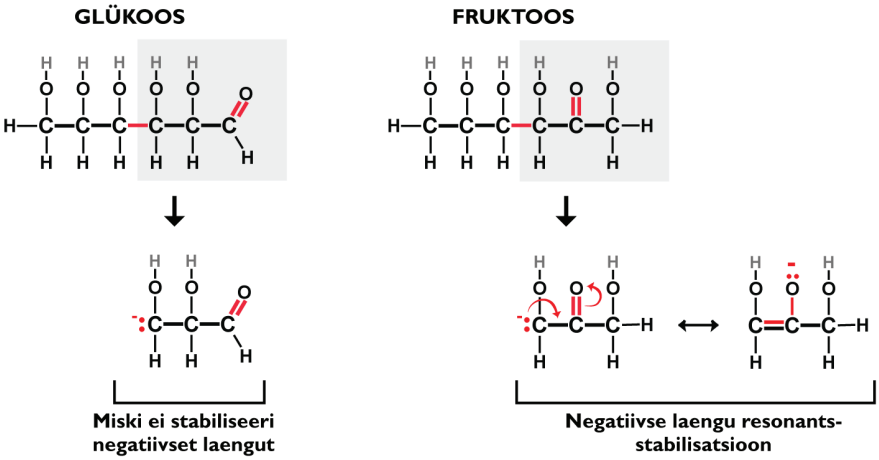
Selles *aldolaasi* katalüüsitavas reaktsioonis laguneb fruktoos-1,6-bisfosfaat kolmesüsinikulisteks ühenditeks, milleks on glütseraldehüüd-3-fosfaat (GAP) ja dihüdroksüatsetoonfosfaat (DHAP). Nimetatud reaktsioon kujutab endast orgaanilises keemias tuntud aldoolkondensatsiooni pöördreaktsiooni, mida seetõttu nimetatakse ka retro-aldoolkondensatsiooniks või aldoolseks lõhmumiseks (ingl *aldol cleavage*, joonis 7.12).

Selliseks heksoosi poolitamiseks oligi vajalik glükoosi (-6-fosfaadi) isomeriseerimine fruktoosiks glükolüüsiraja 2. reaktsioonis. Selle reaktsiooni mehhanismi tõime näiteks, kui kirjeldasime biokeemiliste reaktsioonimehhanismide põhimõtteid lõigus 3.19. Seal selgitasime, miks ei ole võimalik C3 ja C4 süsinikuaatomite vahelist kovalentset sidet katkestada, kui vahetult C3 süsiniku kõrval puudub karbonüülrühm –C=O: seda sellepärast, et



Joonis 7.12. Fruktoos-1,6-bisfosfaadi lõhmumine aldolaasi reaktsioonis. Värviliste kastide abil on näidatud, missugusest fruktoosi osast kumbki kolmesüsinikuline ühend pärineb. Punasega on fruktoosi molekulis tähistatud C3 ja C4 süsinikke ühendav side, mis aldolaasireaktsioonis katkeb.

karbonüülrühm aitab sideme katkemise järel C3 süsinikule jäänud vaba elektronipaari resonantsi teel molekuli eri osade vahel laiali jaotada (joonis 7.13). See stabiliseerib tekkinud dihüdroksüatsetoonfosfaadi, võimaldades lõhmumisreaktsioonil toimuda.

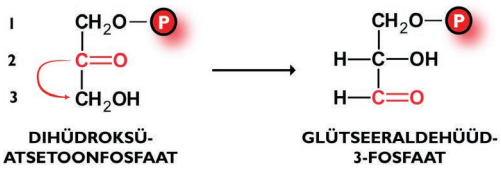


Joonis 7.13. Miks on vajalik glükoosi isomeriseerumine fruktoosiks? Glükoosi ei saa poolitada, sest aldoolse lõhmumise tulemusena tekib ebastabiilne ühend, kus süsiniku aatomil on jagamata elektronipaar. Fruktoosis aitab seda resonantsi teel stabiliseerida (elektronipaari elektrivälja energiat langetada) tema kõrval paiknev karbonüülrühm (–C=O). Glükoosi isomeriseerimine fruktoosiks ongi vajalik selleks, et nihutada karbonüülrühm katkestatava C–C-sideme kõrvale.

7.5.5. Reaktsioon 5: dihüdroksüatsetoonfosfaadi isomeriseerumine

Heksoosi poolitamise tulemusena tekkisid kolmesüsinikulised ühendid dihüdroksüatsetoonfosfaat (DHAP) ja glütseeraldehüüd-3-fosfaat (GAP). Glükolüüsiraja järgmistes reaktsioonides on ATP süntees võimalik ainult glütseeraldehüüd-3-fosfaadist. Et heksoosi mõlemad pooled siiski ära kasutada, muundatakse raja 5. reaktsioonis ka dihüdroksüatsetoonfosfaat glütseeraldehüüd-3-fosfaadiks (joonis 7.14).

Sarnaselt glükoosi isomeriseerumisega fruktoosiks raja 2. reaktsioonis kujutab ka DHAP muundumine GAP-ks endast isomerisatsioonireaktsiooni, kus karbonüülrühm –C=O nihutatakse süsinikselgroo positsioonis edasi. Seda reaktsiooni katalüüsib *trioosfosfaadi isomeraas*. See on tähelepanuväärne ensüüm, mis on evolutsiooni käigus saavutanud lausa täiusliku katalüüsivõime – tema reaktsioonitaskus toimuv keemiline muutus on nii kiire, et seda piirab juba soojusliikumise teel toimuv lähteainete difusioon ensüümini. Olles termodünaamilises tasakaalus, on DHAP ja

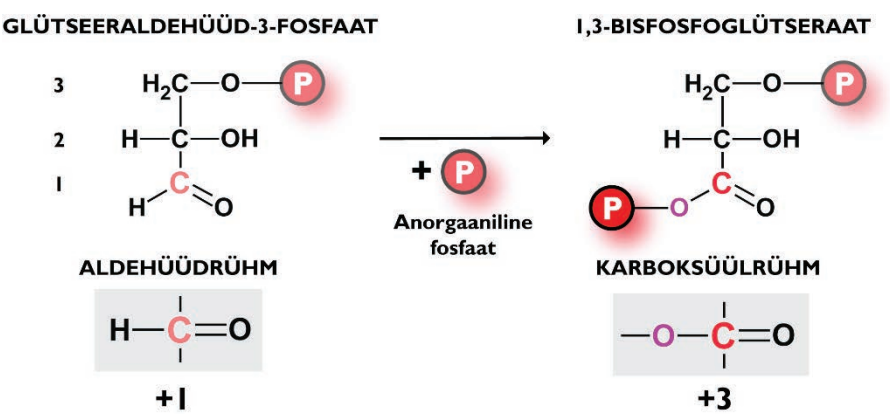


Joonis 7.14. Dihüdroksüatsetoonfosfaadi isomeriseerumine glütseeraldehüüd-3-fosfaadiks.

GAP kontsentratsioonide suhe 20 : 1. Kuna edaspidi leiab kasutamist vaid GAP, tähendab see, et glükolüüsi kiirust reguleerides muudetakse just selle aine konsentratsiooni, et vajaliku kiirusega toimuks järgnev ADP fosforüülimine. DHAP akumuleerub seejuures veel 20 korda kõrgemas kontsentratsioonis, moodustades reservi juhuks, kui glükolüüsi kiirust on vaja äkitselt suurendada.

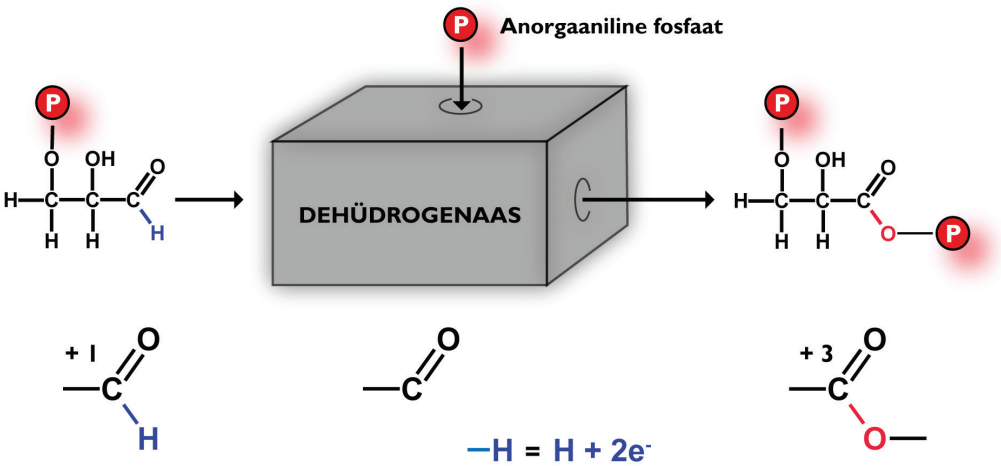
7.5.6. Reaktsioon 6: fosfaatrühma sidumine glütseeraldehüüdi oksüdeerimisel

Selles reaktsioonis toimub anorgaanilise fosfaadi lülitamine glütseeraldehüüd-3-fosfaadi koosseisu, millega viimane muutub kõrge energiatasemega 1,3-bisfosfoglütseraadiks (joonis 7.15). Siduv karboksüülrühm ise aga tekitatakse sellesama reaktsiooni käigus glütseeraldehüüd-3-fosfaadis oleva aldehüüdrühma –CHO oksüdeerimisel vahetult enne anorgaanilise fosfaadi liitumist, kusjuures elektroni aktseptoriks on NAD^+. Sedasama reaktsiooni kirjeldasime juba fotosünteesi käigus, kus see toimub vastupidises suunas, vabastades fosfaadi koos bisfosfoglütseraadi karboksüülrühma taandamisega aldehüüdiks (lõik 6.11).



Joonis 7.15. Glükolüüsiraja 6. reaktsiooni lõpptulemusena seondub anorgaaniline fosfaat fosfoanhüdriidsidemesse glütseeraldehüüd-3-fosfaadi karboksüülrühmaga. Fosfaadi liitumisele eelneb aga glütseeraldehüüd-3-fosfaadi C1 süsinikuaatomi oksüdeerimine (näidatud joonise alumises osas), mille käigus aldehüüdrühma vesinik lahkub NAD^+-le, karboksüülrühma hapnik aga tuleb koos vaba fosfaadiga (eristatud lilla värviga).

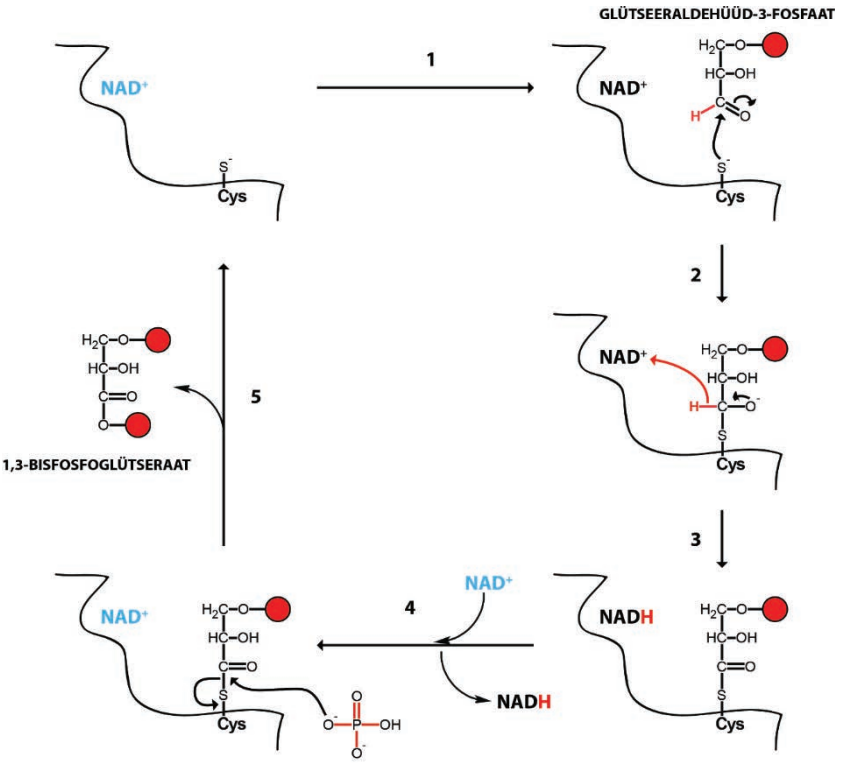
Kuna anorgaanilise fosfaadi süsinikühendisse lülitamine nõuab aldehüüdrühma eelnevat oksüdeerimist, on reaktsioonil mitu etappi, mida katalüüsib üks ja seesama ensüüm *glütseeraldehüüd-3-fosfaadi dehüdrogenaas*. Nimi viitab asjaolule, et see ensüüm katalüüsib vesiniku aatomi ja temaga koos *kahe elektroni* ülekandmist C1 süsiniku küljest aktseptorile $NADP^+$ (joonis 7.16).



Joonis 7.16. Dehüdrogenaasi reaktsioon „musta kastina". Glütseeraldehüüd-3-fosfaadi dehüdrogenaasi katalüüsitud reaktsioonis eemaldatakse lähteaine C1 süsiniku küljest vesinik koos senist –C–H-sidet moodustava elektronipaariga. C1 ajutiseks sidemepartneriks annab ensüüm tioolsideme tsüsteiiniga. Edasi aga asendub tsüsteiin anorgaanilise fosfaadi hapnikusidemega.

Reaktsiooni esimeses etapis oksüdeeritakse glütseeraldehüüd-3-fosfaadi –CHO aldehüüdrühm, teises etapis aga asendatakse karboksüülrühma –OH fosfaadiga –OP. Oksüdeerijaks on siin – nagu teisteski rakulistes redoksreaktsioonides – elektronikandja nikotiinamiid-adeniindinukleotiid NAD^+ (joonis 7.17).

Reaktsioon algab glütseeraldehüüd-3-fosfaadi seondumisega ensüümi reaktsioonitaskusse (etapp 1). Järgnevalt (etapp 2) reageerib ensüümi koostisesse kuuluva tsüsteiini kõrvalahela tioolrühm $–S^-$ glütseeraldehüüd-3-fosfaadi karbonüülrühmaga, moodustades kovalentse ensüüm-susbtraat-vaheühendi. Aga samaaegselt tioolsideme tekkimisega (etapid 3 ja 2 toimuvad korraga) kantakse glütseeraldehüüd-3-fosfaadilt prooton koos kahe elektroniga (joonisel tähistatud punasega) üle NAD^+-ile, redutseerides viimase NADH-ks (etapp 3). Etapis 4 siseneb reaktsioonitaskusse ortofosfaat, samal ajal vahetub redutseeritud NADH oksüdeeritud NAD^+ vastu (joonisel tähistatud sinisega). Nüüd toimub nn *nukleofiilne asendusreaktsioon* glütseeraldehüüd-3-fosfaadi C1 süsiniku juures, mille käigus



Joonis 7.17. Glütseeraldehüüd-3-fosfaadi oksüdeerimine ja samaaegne fosforüülimine 1,3-bisfosfoglütseraadiks *glütseeraldehüüd-3-fosfaadi dehüdrogenaasi* reaktsioonitaskus.

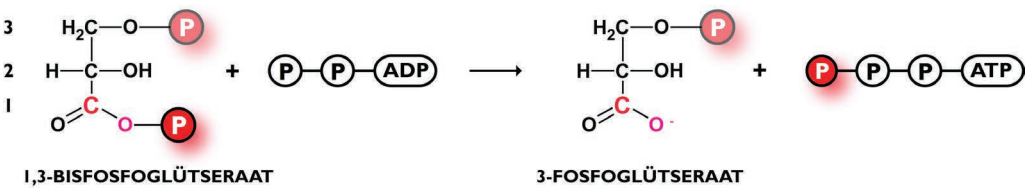
ensüüm-substraat-tioolside asendub ortofosfaadi hapnikusidemega. Fosfaatsideme tekkimisele võib kaasa aidata fosfoglütseraadil juba olemas oleva fosfaadi negatiivse laengu varjestamine ensüümi poolt – toimub ju sarnane „substraatne" fosforüülimine ka ATP süntaasis. Sealgi on reaktsiooni toimudes ADP laengud sedavõrd varjestatud, et fosforüülimine toimub substraatidega tasakaaluliselt. Energia lisamine on vajalik alles selleks, et ATP aktiivtsentrist lahti tõugata (vaata ka lõike 5.6 ja 9.12).

GAP-dehüdrogenaasi reaktsiooni tulemusena tekib kõrge vabaenergia tasemega (makroergiline) ühend 1,3-bisfosfoglütseraat. Selle kõrge vabaenergia tase tuleneb kahe fosfaadi omavahelisest lähedusest: glütseraadi karboksüülrühma ja ortofosforhappe vahelise anhüdriidsideme lagunemisega kaasnev vabanergia muutus ($\Delta G^{\circ} = -49{,}4$ kJ mol^{-1}) on enam kui piisav ATP sünteesiks ($\Delta G^{\circ} = +30{,}5$ kJ mol^{-1}). Monofosfaadis või isegi suuremas bisfosfaadis, nagu seda on fruktoosbisfosfaat, ei ole sellesama fosfoanhüdriidsideme katkemisel vabanev energia enam nii suur.

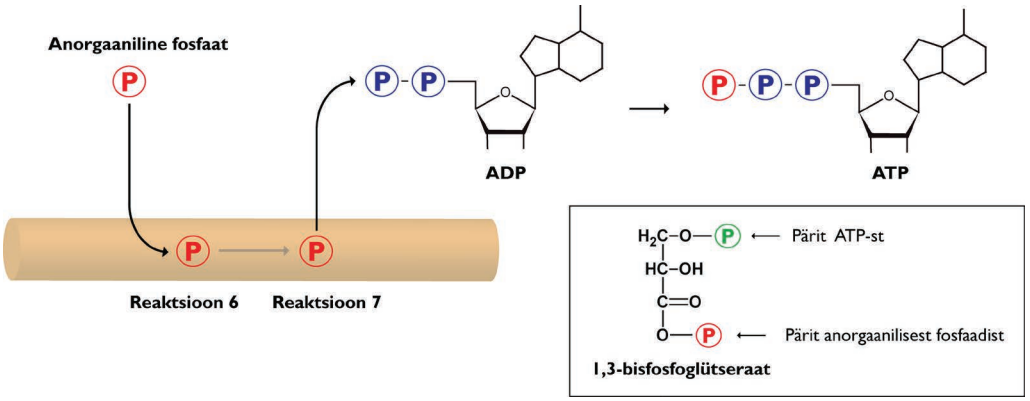
7.5.7. Reaktsioon 7: esimene substraatne fosforüülimine

Eelmise reaktsiooni tulemusena salvestati 1,3-bisfosfoglütseraadi C1 süsiniku fosfoanhüdriidsidemesse osa H–C-sideme oksüdatsioonil vabanevast energiast. Sellesama vabaenergia arvel toimubki nüüd ADP substraatne fosforüülimine. Ensüümi *fosfoglütseraadi kinaasi* katalüüsitud reaktsioonis toimub 1,3-bisfosfoglütseraadi karboksüülrühma küljes oleva fosfaatrühma ülekanne ADP teisele ehk *β*-fosfaatrühmale, moodustades ATP (joonis 7.18).

Pangem tähele, et selles reaktsioonis kantakse ADP-le üle seesama fosfaatrühm, mis vaba fosfaadina ühines 1,3-bisfosfoglütseraadiga GAP-dehüdrogenaasi katalüüsitud reaktsioonis 6 (joonis 7.19). Seega kujutab just reaktsioon 7 endast *ATP juurdetootmist glükolüüsis*, erinevalt reaktsioonist 10, kus toimub varem heksoosidesse investeeritud ATP tagastamine.

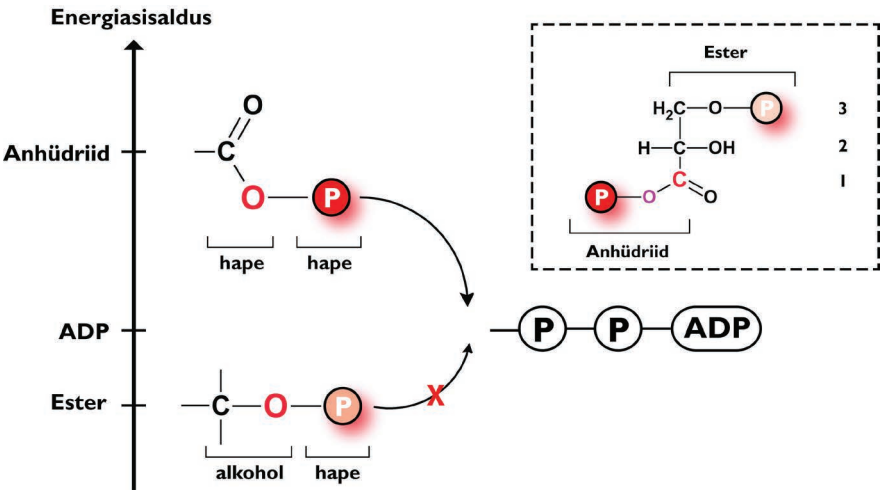


Joonis 7.18. Esimene substraatne fosforüülimine glükolüüsirajas. 1,3-bisfosfoglütseraadi karboksüülrühmaga anhüdriidsidemes oleval fosfaatrühmal on piisavalt kõrge ülekandepotentsiaal ADP difosfaatrühmaga liitumiseks.



Joonis 7.19. Reaktsioonis 7 ADP-le ülekantav fosfaatrühm on pärit 6. reaktsioonis 1,3-bisfosfoglütseraadi koosseisu lülitatud anorgaanilisest fosfaadist (tähistatud punasega). Kasti sees on näidatud 1,3-bisfosfoglütseraadi struktuur ja temas oleva kahe fosfaatrühma päritolu.

Kuigi 1,3-bisfosfoglütseraadi molekul sisaldab kahte fosfaatrühma, kantakse ADP-le üle just karboksüülrühma C1–OP fosfaatrühm, aga mitte C3–OP fosfaatrühm. Niisugune otseülekanne ADP-le on võimalik, sest selleks piisav energia (ehk fosfaatrühma piisav ülekandepotentsiaal) on olemas just karboksüülrühmaga fosfoanhüdriidsidemes oleval fosfaatrühmal, mitte aga C3–OH rühmaga estersidemes oleval fosfaatrühmal (joonis 7.20). Fosfaatrühma suurem ülekandepotentsiaal karboksüülrühma sisaldavas fosfoanhüdriidis tuleneb teatud resonantsinähtusest: fosfoanhüdriidsideme lagunemisel tekkinud karboksüülrühmal on kaks resonants-piirstruktuuri, fosfaatestri lagunemisel tekkinud hüdroksüülrühmal aga ainult üks. Tähtis on ka see, et esimene ülekanne toimub bisfosfoglütseraadilt, milles kaks fosfaatrühma on väga lähestikku, tõukudes oma negatiivsete laengute tõttu niisamuti nagu ATP koosseisuski. Tabelis 7.1 toodud ainetest on ADP substraatseks fosforüülimiseks võimelised vaid kolm esimest – fosfoenoolpüruvaat, 1,3-bisfosfoglütseraat ja fosfokreatiin.



Joonis 7.20. Fosfaatrühma ülekandepotentsiaal estris ja anhüdriidis. 1,3-bisfosfoglütseraat sisaldab kahte fosfaatrühma: üks neist on estersidemes C3–OH rühmaga, teine aga anhüdriidsidemes C1 karboksüülrühmaga. Kuna anhüdriidsidemes oleva fosfaatrühma energiatase (ülekandepotentsiaal) on kõrgem estersidemes olevast fosfaatrühmast, kantakse ADP molekulile üle just anhüdriidsidemes olev fosfaatrühm.

Vee ohtlikkusest fosfaadi ülekande reaktsioonides oli juba juttu, kui vaatlesime sedasama reaktsiooni vastassuunas toimuvana fotosünteesis, samuti oli see tähtis fosfaadi ülekandel heksokinaasi reaktsioonis (lõik 7.5.1). Fosfaadi ülekannet katalüüsivad ensüümid peavad kõigepealt siduma lähteined, siis sulgema

Tabel 7.1. Levinumate metaboliitide fosfaatrühmade hüdrolüüsienergiad.

Metaboliit	$\Delta G_0'$, kJ mol^{-1}
Fosfoenoolpüruvaat	–62
1,3-bisfosfoglütseraat	–49
Fosfokreatiin	–43
Pürofosfaat	–33
Fosfoarginiin	–32
ATP → AMP + PPi	–32
Atsetüül-CoA	–32
ATP → ADP + Pi	–30
Gükoos-1-fosfaat	–21
Glükoos-6-fosfaat	–14
Glütserool-3-fosfaat	–17

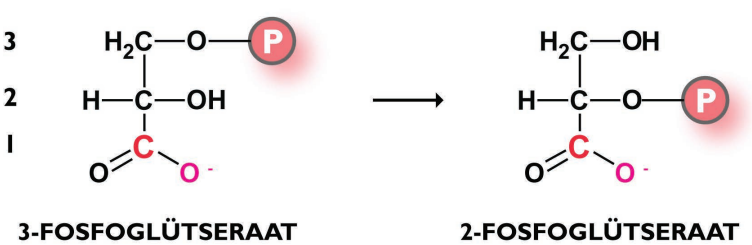
aktiivtsentri sellest vee molekule jõuga eemaldades ja alles pärast seda lähendama substraadid teineteisele reaktsiooni läbiviimiseks.

7.5.8. Reaktsioonid 8 ja 9: isomeriseerimine ja dehüdreerimine

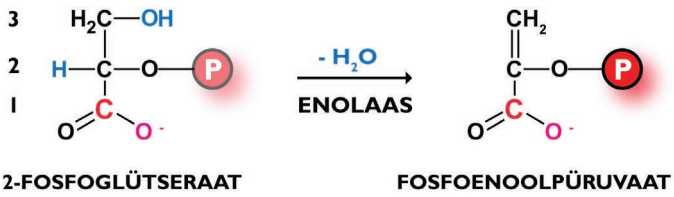
Bisfosfoglütseraadist ühe fosfaadi eemaldamise järel tekkinud 3-fosfoglütseraat sisaldab fosfaatrühma, mis seoti sinna siis, kui see molekul oli veel heksoosi osa. Glükolüüsiraja järgmised kaks reaktsiooni tagastavad selle fosfaatrühma ADP-le. Kuna monofosfaatestri hüdrolüüsil vabanev energia pole kaugeltki piisav fosfaatrühma tagasikandeks ADP-le (tabel 7.1), tuleb tema ülekandepotentsiaali kuidagi tõsta. Selleks kasutab loodus järgmist kahest reaktsioonist kombineeritud „trikki". Esmalt tõstetakse 8. reaktsioonis fosfaatrühm C3 süsinikuga seotud hapniku aatomi küljest C2 süsinikuga seotud hapniku aatomi külge, teiste sõnadega, 3-fosfoglütseraat isomeriseerub 2-fosfoglütseraadiks ensüümi *fosfoglütseraadi mutaas* katalüüsitud reaktsioonis (joonis 7.21).

Sellest fosfaatrühma ülekandepotentsiaal iseenesest veel ei kasva, kuid isomeriseerumine valmistab ette pinna järgmiseks reaktsiooniks, mis fosfaatrühma ülekandepotentsiaali märgatavalt tõstab. Nimelt katalüüsib ensüüm *enolaas* glükolüüsiraja eelviimases reaktsioonis (reaktsioon 9) vee eemaldamist 2-fosfoglütseraadist (joonis 7.22).

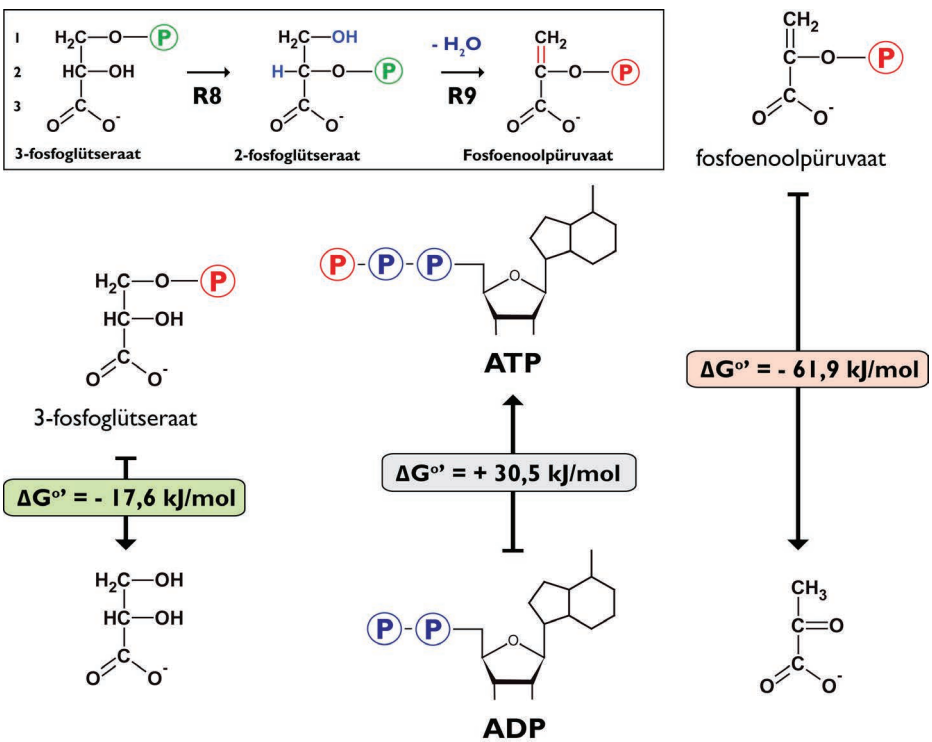
Vee eemaldamise tulemusena moodustub kolmesüsinikuline ühend fosfo-



Joonis 7.21. Fosfaatrühma rändamine fosfoglütseraadis. Selle isomeriseerumise eesmärk on võimaldada enoolvormi teke järgmises reaktsioonis.



Joonis 7.22. Vee eraldamine ehk dehüdreerimine on sisuliselt 2-fosfoglütseraadi kuivatamine. Selle reaktsiooni tulemusena moodustub fosfoenoolpüruvaat, kus püruvaadi molekul on sideme tõttu fosfaatrühmaga *lukustatud* kõrge energiasisaldusega *enoolvormi*. Selles olekus on fosfaatrühmal ADP-le üle kandumiseks piisav potentsiaal olemas, sest koos fosfaadi ülekandega konverteerub enoolvorm ketovormiks.



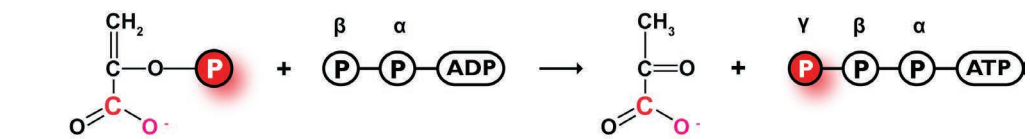
Joonis 7.23. Fosfaatrühma ülekandepotentsiaal 3-fosfoglütseraadis ja fosfoenoolpüruvaadis. Fosfaatestri lagunemisel 3-fosfoglütseraadis vabanev energia (17,6 kJ mol^{-1}) ei ole piisav fosfaatrühma ülekandeks ADP-le (vajalik on rohkem kui 30,5 kJ mol^{-1}). Fosfoenoolpüruvaadis on fosfaadi ülekandepotentsiaal 61,9 kJ mol^{-1}, mis on enam kui piisav ATP sünteesiks fosfaatrühma ülekande teel ADP-le. Kastis on kujutatud 3-fosfoglütseraadist fosfoenoolpüruvaadini viivad reaktsioonid 8 ja 9. Seal on rohelise värviga tähistatud madala ülekandepotentsiaaliga fosfaatrühm 2- ja 3-fosfoglütseraadis, punasega aga kõrge ülekandepotentsiaaliga fosfaatrühm fosfoenoolpüruvaadis.

enoolpüruvaat, milles C2 süsiniku juures oleval fosfaatrühmal on tabelis 7.1 toodud ainetest kõrgeim potentsiaal, et teda üle kanda ATP koosseisu (joonis 7.23).

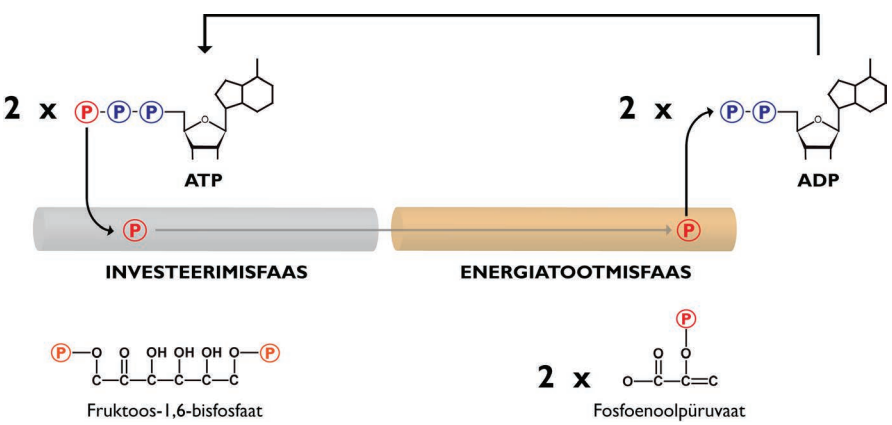
7.5.9. Reaktsioon 10: teine substraatne fosforüülimine

Glükolüüsiraja viimases reaktsioonis toimubki fosfaatrühma ülekanne erilisel viisil energiseeritud fosfoenoolpüruvaadist ADP *β*-fosfaatrühmale ensüümi *püruvaadi kinaasi* vahendusel, nii et glükolüüsi lõpp-produktiks jääb püruvaat ja tekib teine ATP molekul.

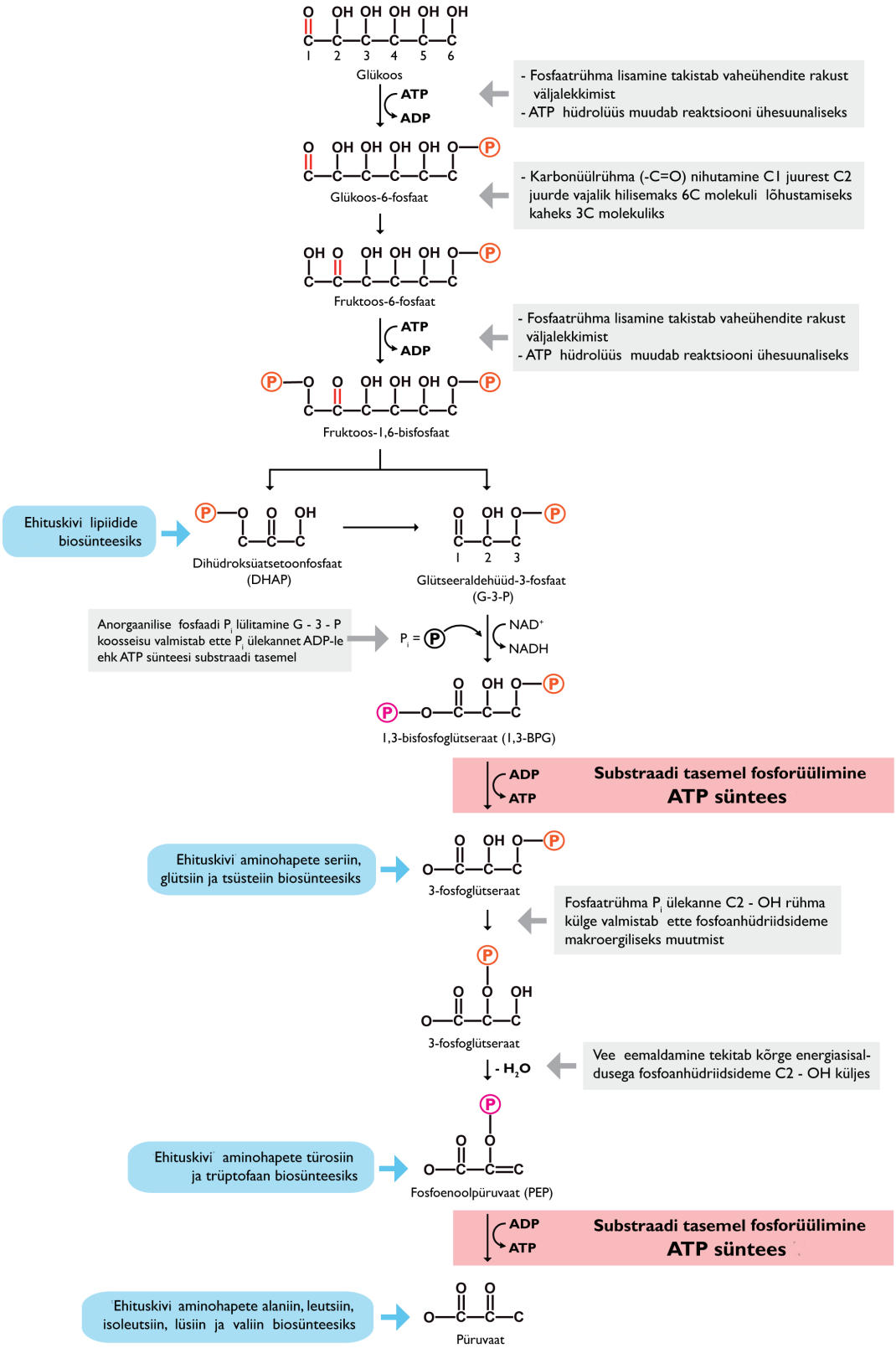
Selles reaktsioonis ADP-le üle kantav fosfaatrühm on tegelikult üks nendest kahest, mis kanti heksoosile glükolüüsiraja energiainvesteerimise faasis – kas glükoosi või fruktoos-6-fosfaadi fosforüülimise reaktsioonis. Seega ei kujuta see reaktsioon endast ATP juurdetootmist, vaid varem investeeritu tagasisaamist (joonis 7.25).



Joonis 7.24. Teine substraatne fosforüülimine glükolüüsirajas.



Joonis 7.25. Glükolüüsiraja viimane reaktsioon kui energia investeerimisfaasis kulutatud ATP tagasisaamine. Investeerimisfaasis lülitatakse kuuesüsinikulise süsivesiku koostisesse kaks fosfaatrühma kahest ATP molekulist. Nende arvel toimub glükolüüsiraja viimases reaktsioonis kahe ATP molekuli taastootmine kahe fosfoenoolpüruvaadi molekuli defosforüülimise teel.



Joonis 7.26. Glükolüüsis saavad alguse mitu organismile tähtsat sünteesirada.

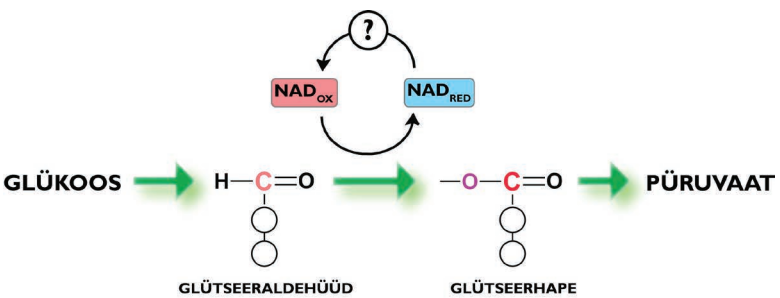
7.6. Glükolüüsis saavad alguse mitu organismile tähtsat sünteesirada

Glükolüüsi näiv keemiline komplitseeritus on tegelikult paratamatu kombinatsioon keemiliselt võimalikest reaktsooniteedest, vajadusest hoida vaheühendid rakus ja vältida toksiliste vaheühendite teket. Elusorganismides on glükolüüs osaks suuremast ainevahetusest ja seega on glükolüüsil lisaks mõningale ATP netosünteesile roll ka lipiidide ja aminohapete biosünteesiradade varustamises lähteühenditega, mis tekivad süsivesikute lagundamisel (joonis 7.26).

7.7. Käärimisreaktsioonid

7.7.1. Käärimine on vajalik oksüdeeritud NAD^+ taastootmiseks

Lõpetades glükolüüsiks nimetatud reaktsiooniahela püruvaadiga, ei saa seda pidada iseseisvaks ainevahetusrajaks, sest tolles lõppseisundis on kaks elektroni deponeeritud NADH-le – kohta, kuhu neid mahub väga vähe, sest võrreldes glükoosi kontsentratsiooniga 5 mM on NAD^+ kontsentratsioon rakus vaid mikromolaarses suurusjärgus. Nii väikese varu täielikuks taandamiseks kuluks vaid mõni sekund. Et glükolüüsirada saaks pidevalt käigus olla, tuleb NADH oksüdeerida, taandades tema kahe elektroniga mingit teist aktseptorit.



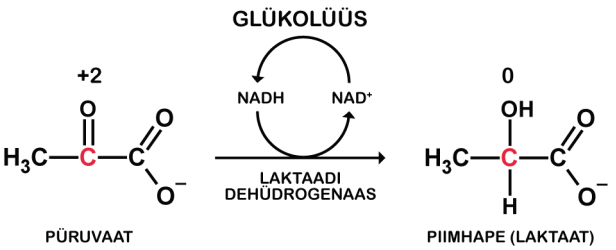
Joonis 7.27. Elektronikandja NAD oksüdeeritud vormi taastoomise vajadus.

Hapniku olemasolu elukeskkonnas lahendab oksüdeeritud NAD^+ taastootmise probleemi, sest hapnik oksüdeerib glükolüüsirajas tekkinud NADH, kandes elektronid läbi mitokondriaalse hingamisahela: $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$. Seda võimalust eeldades aga loobuksime glükolüüsiraja käsitamisest raku iseseisva energiaallikana, sest sel juhul saab tema roll olla vaid püruvaadi ja NADH ettesöötmine tsitraaditsüklile. Ometi on elu võimalik ka anaeroobses keskkonnas, järelikult peab olema ka mingi teine võimalus glükolüüsis taandatud NADH oksüdeerimiseks.

Selleks oksüdeeritud NAD^+ taastootmise mooduseks on *käärimise* nime kandvad ainevahetusrajad. Erinevates organismides on need erinevad, kuid nende ühine tunnus on see, et NADH abil taandatakse mingit ainet, *mille redutseeritud vorm eksporditakse rakust* – sellega glükolüüsirajas üle jäänud elektronid lihtsalt eemaldatakse rakust. Näiteks piimhappebakterites ja imetajate lihaskoes taastoodetakse oksüdeeritud NAD^+ hapniku puudumisel *piimhapekäärimise* teel, pärmid aga kasutavad oksüdeeritud NAD^+ taastootmiseks *etanoolkäärimist.* Mõnes mikroorganismis võib käärimise lõppsaaduseks olla ka atsetaat, propionaat, butüraat või isegi vesinik. Järgnevalt tutvume lähemalt piimhape- ja etanoolkäärimisega, sest need rajad on olulised nii meditsiini kui ka tööstuse seisukohalt.

7.7.2. Piimhapekäärimine

Piimhapekäärimise kaudu lahendab rakk NAD^+ taastootmise probleemi sel teel, et glükolüüsiraja reaktsioonis 6 glütseeraldehüüdilt elektronid saanud NADH annab need üle glükolüüsiraja lõppsaadusele püruvaadile – selle tulemusena redutseerub püruvaat piimhappeks ehk laktaadiks (joonis 7.28). Piimhappe järgi ongi see käärimisrada oma nime saanud. Nagu teisedki ainevahetusreaktsioonid, on püruvaadi redutseerumine (ja sellega paralleelne NADH oksüdeerumine) ensüümkatalüüsitud reaktsioon – katalüsaatoriks on siin *laktaadi dehüdrogenaasi* nime all tuntud ensüüm.



Joonis 7.28. Piimhapekäärimise üldskeem.Glükolüüsiraja lõppsaadus püruvaat redutseeritakse NADH reduktiivjõu arvel laktaadi dehüdrogenaasi toimel piimhappeks (laktaadiks). Keskmise süsiniku juures olevad arvud +2 ja 0 näitavad tema oksüdatsiooniastet.

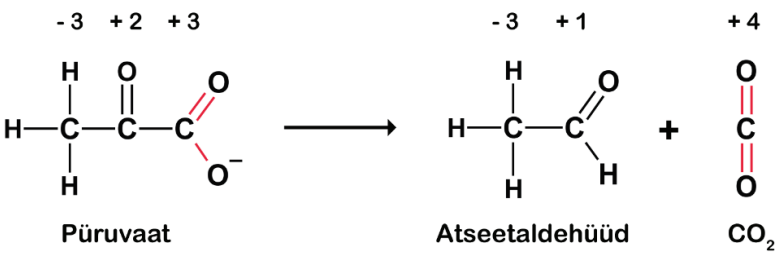
Piimhapekäärimine on sportlastele hästi tuntud. Maksimaalse füüsilise koormuse juures jääb peamiseks piiravaks teguriks hapniku ülekanne lihastesse. Elektronide ülekandeahel ei suuda tekkivat NADH hulka enam oksüdeerida ja sel juhul on glükolüüsi paratamatuks lõppsaaduseks piimhape. Selle põhjustatud lihasvalu koos organismi aeglase taastumisega – mis tähendab vabanemist kogunenud piimhappest – on tippsportlaste peamine probleem.

7.7.3. Etanoolkäärimine



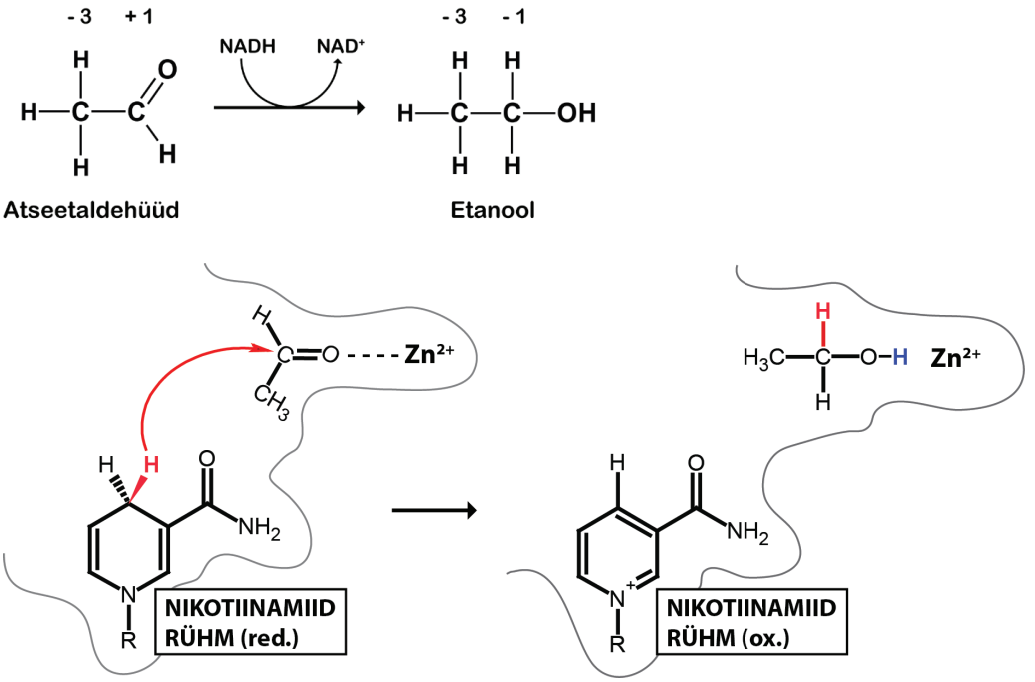
Käärimine!

Ka selles protsessis on lähteühendiks glükolüüsiraja kolmesüsinikuline lõppsaadus püruvaat. Erinevalt piimhapekäärimisest, kus püruvaadi karbonüülrühm hüdroksüülrühmaks taandatakse, molekuli süsinikselgroog aga terveks jääb (joonis 7.28), käib etanoolkäärimisega kaasas kolmesüsinikulise püruvaadi lammutamine kahesüsinikuliseks etanooliks ja süsihappegaasiks. Etanoolkäärimisel vabanev süsihappegaasi molekul ise pärineb püruvaadi karboksüülrühmast, mis ülejäänud molekulist eraldub ensüümi *püruvaadi dekarboksülaasi* katalüüsitud reaktsioonis.



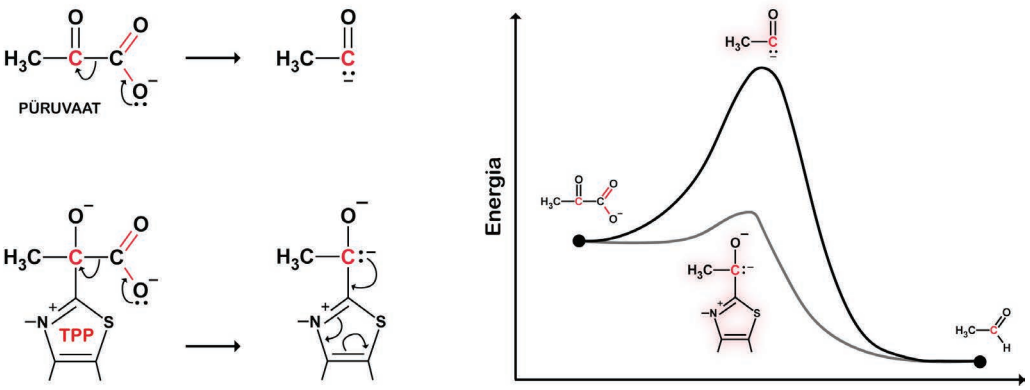
Joonis 7.29. Etanoolkäärimise üldskeem. Etanoolkäärimisel vabanev süsihappegaasi molekul pärineb püruvaadi karboksüülrühmast, mis ülejäänud molekulist eraldub ensüümi *püruvaadi dekarboksülaasi* katalüüsitud reaktsioonis. Arvud süsinike juures näitavad nende oksüdatsiooniastet.

Sellised karboksüülhappe otsast süsihappegaasi eraldumisega kulgevad ehk *dekarboksüülimisreaktsioonid* on ainevahetuses üsna levinud ja neid kohtame hiljem tsitraaditsüklis veelgi. Kuigi dekarboksüülimisreaktsiooni käigus püruvaadi C1 ja C2 süsinikuaatomite oksüdatsiooniastmed eraldi võttes muutuvad, jääb kõigi kolme saadustes oleva süsinikuaatomi summaarne oksüdatsiooniaste samaks, mis ta oli püruvaadis, nii et dekarboksüülimisreaktsiooniga NADH-d veel ei oksüdeerita. NAD^+ taastootmine toimub järgmises reaktsioonis, kus püruvaadi dekarboksüülimisega juba niigi redutseerunud atseetaldehüüd CH_3COH redutseeritakse NADH kahe elektroni arvel ensüümi *alkoholi dehüdrogenaasi* poolt etanooliks (joonis 7.30).



Joonis 7.30. Atseetaldehüüdi (etanaali) redutseerimine etanooliks aldehüüdi dehüdrogenaasi reaktsioonitaskus toimub sel viisil, et NADH nikotiinamiidrühmalt kantakse atseetaldehüüdi karbonüülrühma süsinikule üle hüdriidioon H^- ehk prooton ja kaks elektroni, mis joonisel on tähistatud punasega. Reaktsioonitaskus olev tsingi-ioon (Zn^{2+}) tõmbab atseetaldehüüdi karbonüülrühma hapniku elektronipilve süsinikult enda poole, kergendades hüdriidiooni liitumist elektropositiivse süsiniku aatomiga. Üldjoontes sarnane hüdriidiooni ülekandemehhanism toimib kõigis NADH-d kofaktorina kasutavates *oksüdoreduktaasi* ensüümides. Sinisega tähistatud vesiniku aatom etanooli molekulis võetakse lahusest prootonina.

Püruvaadi dekarboksüülimise juurde tagasi tulles: selle reaktsiooni mehhanismile orgaanilise keemiku pilguga vaadates on siin tegemist paraja pähkliga. Nimelt tekib selles reaktsioonis püruvaadi C1 ja C2 süsinike vahelise sideme katkestamise järel kahesüsinikuline vaheühend, kus senise C1 ja C2 süsinikke ühendava sideme aluseks olnud elektronipaar on jäänud karbonüülrühma süsinikule – aga selline ühend on väga kõrge energiaga. See tähendab reaktsiooni kõrget aktivatsioonibarjääri ja seega aeglast kulgu. Vaheühendi energiat saaks alandada ja reaktsiooni kulgu kiirendada, kui seda elektronipaari resonantsi teel erinevate süsinikuaatomite vahel delokaliseerida. Õnnetuseks puuduvad laengu delokaliseerimiseks sobivad rühmad püruvaadis endas, abi pole ka püruvaadi dekarboksülaasi aminohapetest. Sestap on reaktsiooni kaasatud *tiamiinpürofosfaadi* (TPP) nimeline kofaktor. Ensüümi reaktsioonitaskus moodus-



Joonis 7.31. Püruvaadi dekarboksüülimisele aitab kaasa dekarboksülaasi reaktsioonitaskus olev tiamiinpürofosfaat. C1 ja C2 süsinike vahelise sideme katkestamise järel jääb neid süsinikke ühendava sideme aluseks olnud elektronipaar karbonüülrühma süsinikule, kust see resonantsi teel delokaliseeritakse. Resonantsi võimaldab reaktsioonitaskus kofaktorina paiknev *tiamiinpürofosfaat* (TPP), mis tunduvalt langetab reaktsiooni aktivatsioonienergiat.

tab TPP püruvaadiga selle C2 süsiniku kaudu kovalentse vaheühendi, milles on pärast püruvaadilt karboksüülrühma eemaldamist maha jäänud elektronipaari võimalik resonantsi teel TPP aatomite vahel laiali jaotada (joonis 7.31).

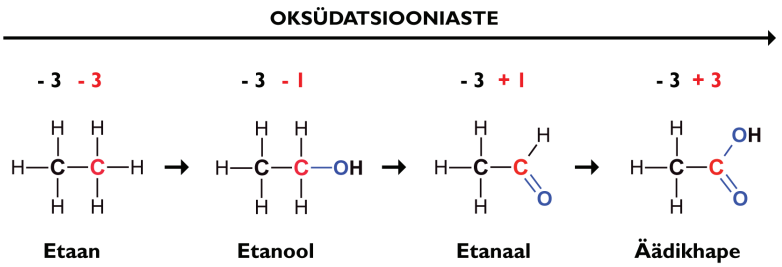
Tiamiinpürofosfaadi osalusega kulgevad paljud teisedki olulised dekarboksüülimisreaktsioonid ainevahetuses. Kahte neist – kolmesüsinikulise püruvaadi dekarboksüülimist atsetaadiks ja viiesüsinikulise α-ketoglutaraadi dekarboksüülimist suktsinaadiks kohtame tsitraaditsüklit vaadeldes peatükis 8. Tamiinpürofosfaadi roll neis reaktsioonides on resonantsi teel stabiliseerida α-ketohappe dekarboksüülimise käigus moodustuvat kõrge energiaga karbanioonset vaheühendit (joonis 7.31). Säärane strateegia, kus ensüümreaktsiooni käigus moodustub ajutiselt kovalentne side substraadi (antud juhul püruvaadi) ja ensüümi või tema kofaktori vahel, kannab nimetust *kovalentne katalüüs*.

Peamisteks etanoolkääritavateks mikroorganismideks on mitmesugused pärmid, kellest kõige tuntum on pagaripärm *Saccharomyces cerevisiae*. NAD^+ regenereerimise kõrval on etanoolkäärimine pärmile kasulik ka seetõttu, et tekkiv etanool takistab teiste, pärmiga konkureerivate mikroorganismide kasvu. Kui enamik teisi mikroorganisme ei suuda taluda keskkonnas etanooli kontsentratsiooni üle 5%, siis pärmid suudavad kasvada 12%, mõned isegi 21% etanooli juuresolekul ja nii oma konkurendid keskkonnast elimineerida.

7.8. Kas käärimisega lõppevas glükolüüsis toimub suhkrute oksüdeerimine?

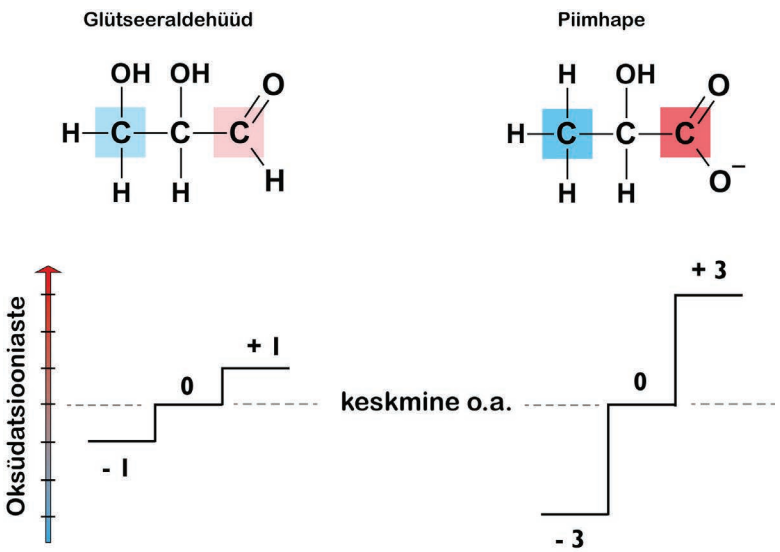
Glütseeraldehüüdi oksüdeerimist (reaktsioon 6) käsitlevas lõigus 7.5.6 märkisime, et kolmesüsinikulisse monofosfaati veel teise fosfaatrühma lisamiseks vajalik energia tuleb sellesama glütseeraldehüüdi oksüdeerimisest elektronide ülekandega NAD^+-le. Olles nüüd tutvunud käärimisreaktsioonidega, nägime, et nendes reaktsioonides NADH lõpuks ikkagi oksüdeeritakse, kuigi ATP süntees toimub. Kus siis on toimunud see elektronide tuumale lähenemine, millest vabanev energia on ADP molekulile juurde surunud veel ühe fosfaatrühma?

Tuleb välja, et tegu on elektronstruktuuri ümberorganiseerumisega molekuli sees, kuigi molekuli kohta summaarselt oksüdatsiooni ei toimu. Teisisõnu, elektrontihedus mõnel süsinikul vähenes, sest suurenes temaga sidemes olevate hapnike arv, mis elektroni endale tõmbavad. Mõnel teisel süsinikul aga elektrontihedus suurenes tänu elektrone pakkuvate vesinike arvu suurenemisele tema ümber. Sidemed süsinikust elektronegatiivsemate aatomitega vähendavad süsinikul resideeruvate elektronide tihedust, seega langetavad tema reduktsiooniastet ehk tõstavad oksüdatsiooniastet. Mida rohkem on süsiniku aatomil sidemeid elektronegatiivsemate aatomitega nagu O, N või S ja mida vähem sidemeid elektropositiivsema vesinikuga, seda kõrgem on süsiniku oksüdatsiooniaste ehk madalam on reduktsiooniaste. Süsinike omavahelises sidemes jagunevad elektronid võrdselt ja see oksüdatsiooniastet ei muuda. Oksüdeerimisreaktsioonide tulemusena satub süsiniku aatom (lisa)sidemetesse O (või N või S) aatomiga või väheneb süsinikuaatomiga sidemes olevate H aatomite arv. Redutseerimisreaktsioonide korral seevastu kasvab C–H-sidemete arv, kahaneb aga C–O-sidemete arv. Näiteks olgu siin etaani oksüdeerumine oksüdatsiooniastme suurenemise skaalas (joonis 7.32)



Joonis 7.32. Redoksreaktsioonide käigus muutub orgaanilises ühendis ainult selle süsinikuaatomi oksüdatsiooniaste, mille sidemete arv vesiniku ja/või hapniku aatomiga muutub (joonisel on selleks punasega tähistatud süsinikuaatom).

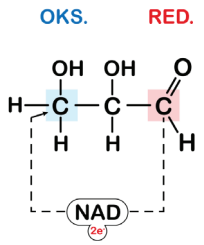
Tulles tagasi oksüdatsiooniastme muutumise juurde glükolüüsis, näeme, et glükoosist kuni glütseeraldehüüdini individuaalsete C aatomite oksüdatsiooniaste ei muutu. Alles glütseeraldehüüdi dehüdrogenaasi reaktsioonis suureneb C1 oksüdatsiooniaste kahe võrra, tasemele +3. Piimhappekäärimine taandab küll C3, vähendades selle oksüdatsiooniastet kahe võrra, kuid ei muuda C1 oksüdatsiooniastet, mis ikkagi jääb tasemele +3 (joonis 7.33).



Joonis 7.33. Piimhapekäärimine kui elektronide ümberpaigutamine kolmesüsinikuliste ühendite sees. Joonisel on võrdlevalt kujutatud süsinikuaatomite oksüdatsiooniastmeid glütseeraldehüüd-3-fosfaadis ja piimhapekäärimise lõppsaaduses piimhappes. Kuigi piimhappe keskmine oksüdatsiooniaste on sama, mis glütseeraldehüüd-3-fosfaadis ja glükoosis, erinevad kahe otsmise süsinikuaatomi oksüdatsiooniastmed kahe ühiku võrra üles- või allapoole vastavatest oksüdatsiooniastme väärtustest glütseeraldehüüd-3-fosfaadis.

Seega on glükolüüsi ja piimhapekäärimise summaarse lõpptulemusena toimunud glükoosi C1 aatomi oksüdatsiooniastme tõus kahe ühiku võrra, mille on kompenseerinud C3 oksüdatsiooniastme langus samavõrra. Selliseid elektronide ümberpaiknemise reaktsioone molekuli sees nimetatakse keemias *disproportsioneerumiseks*. Äsja öeldu võib kokku võtta ka nii: *glükolüüsis ja piimhapekäärimises summaarselt ei toimu elektronide ülekannet* mõnele teisele molekulile, vaid *see toimub sama molekuli ühest osast teise* (joonis 7.34).

Nagu piimhapekäärimise, nii ka etanoolkäärimise korral ei muutu produktides, st etanoolis ja süsihappegaasis olevate süsinikuaatomite summaarne oksüdatsiooniaste glükoosi ja glütseeraldehüüdiga võrreldes, küll aga muutub

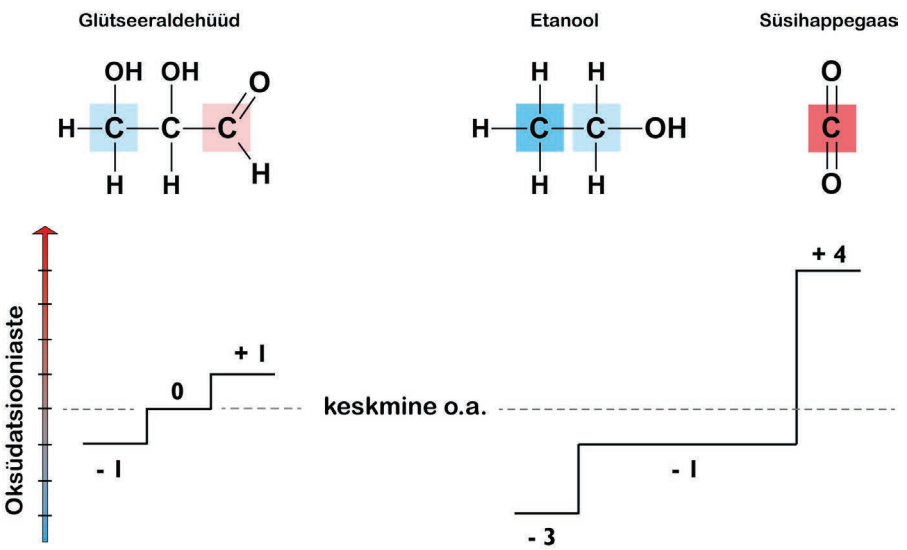


Joonis 7.34. Piimhapekäärimine kui molekulisisene redoksreaktsioon. Piimhapekäärimist võib põhimõtteliselt vaadelda kui (glükoosist pärit) glütseeraldehüüdi C1 aldehüüdrühma oksüdeerimist sama molekuli C3 süsiniku (hüdroksüülrühma) poolt ehk siis molekulisisese redoksreaktsioonina. NAD osaks jääb siin olla vahendajaks elektronide ülekandel C1 süsinikult C3 süsinikule.

individuaalsete süsinikuaatomite oksüdatsiooniaste (joonis 7.35). Ka siin saadakse ATP sünteesiks vajalik energia elektronide ümberpaigutamise tulemusena reaktsiooni vaheühendites.

Niisugused disproportsioneerumisreaktsioonid, kus redoksreaktsioon kulgeb ühe ja sellesama keemilise elemendi kahe aatomi vahel, pole keemias sugugi haruldased ega ole seega mingi käärimisprotsesside iseärasus.

Püüame molekulisisese elektronide ümberpaiknemisega kaasnevat vabaenergia muutust arvuliselt hinnata. Selleks vaatleme piimhapekäärimist kui redoksreaktsiooni oksüdeerijana käituva C3 hüdroksüülrühma ja redutsee-



Joonis 7.35. Etanoolkäärimine kui elektronide ümberpaigutamine kolmesüsinikuliste ühendite sees. Joonisel on võrdlevalt kujutatud süsinikuaatomite oksüdatsiooniastmeid glütseeraldehüüd-3-fosfaadis ja lõppsaadustes etanoolis pluss süsihappegaasis. Kuigi süsinike keskmine oksüdatsiooniaste on sama, erinevad süsihappegaasi ja etanooli otsmise süsinikuaatomi oksüdatsiooniastmed vastavatest väärtustest glütseeraldehüüd-3-fosfaadis ja glükoosis.

rijana käituva C1 aldehüüdrühma vahel glütseeraldehüüdi molekulis. Kummagi rühma redoksomadusi kirjeldavad järgmised kaks osareaktsiooni, mis kokkuleppe kohaselt on mõlemad kirjutatud redoksreaktsioonidena:

$$1)\ -COOH + 2H^+ + 2e^- \rightarrow -CHO + H_2O \qquad \Delta E^0\ (1) = -0{,}57\ V \qquad (7.4)$$

$$2)\ -CH_2OH + 2H^+ + 2e^- \rightarrow -CH_3 + H_2O \qquad \Delta E^0\ (2) = +0{,}04\ V \qquad (7.5)$$

Vabalt kulgev tervikreaktsioon on osareaktsioonide 2 ja 1 vahe:

$$-CH_2OH + -CHO \rightarrow -CH_3 + -COOH \qquad \Delta E^0 = \Delta E^0\ (2) - \Delta E^0\ (1) = +\ 0{,}61\ V \qquad (7.6)$$

Sellele redokspotentsiaalide vahele +0,61 V vastab valemi $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$ kohaselt (arvestades, et $n = 2$ ja $F = 96\,500$ J mol^{-1} K^{-1}) energia muutus $\Delta G^0 = -118$ kJ mol^{-1} (kõrgem redokspotentsiaali väärtus vastab madalamale energia väärtusele). See energia vastaks siis molekulisiseses redoksreaktsioonis

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CHO \rightarrow$$
(glütseeraldehüüd)

$$CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}COOH$$
(piimhape)

glütseeraldehüüdi piimhappe molekuliks muundumisega kaasnevale energiale. Kuna glükolüüsis tekib ühest glükoosi molekulist kaks glütseeraldehüüdi molekuli ja edasi kaks piimhappe molekuli, peaks reaktsiooniga:

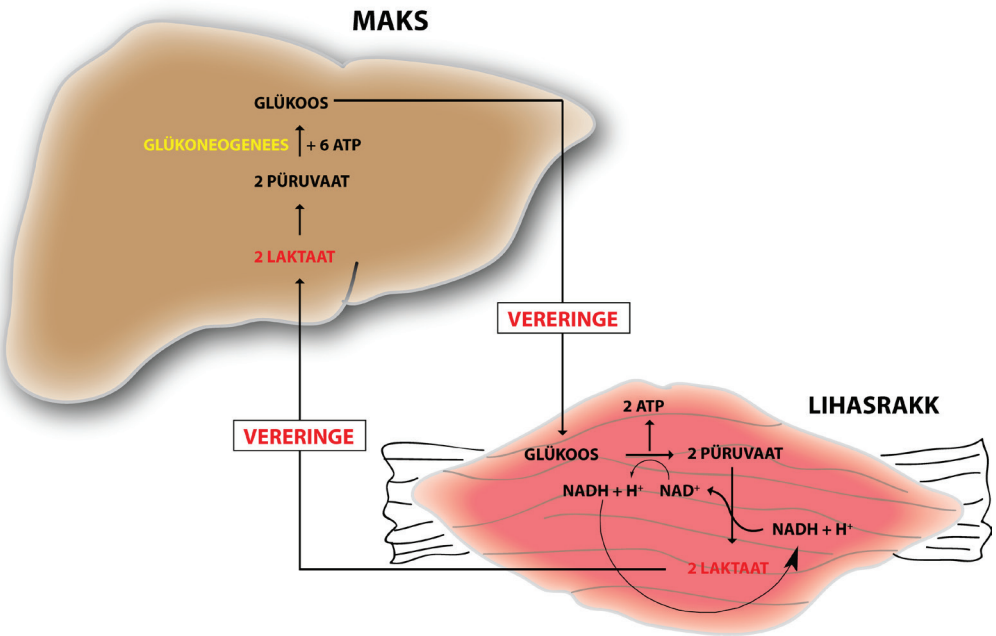
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}COOH$$
(glükoos) (piimhape)

kaasnev ΔG^0 olema $2 \cdot (-118) = -236$ kJ mol^{-1}. Glükoosi piimhappeks muundumisega kaasneva ΔG^0 katseliselt määratud väärtus on –196 kJ mol^{-1}, nii et väga täpne eelnev arvutus ei ole, kuid annab meile hea ettekujutuse sellest, millised energeetilised efektid molekulisisese elektronide ümberpaiknemisega kaasnevad.

7.9. Piimhapekäärimine inimese füüsilise pingutuse korral

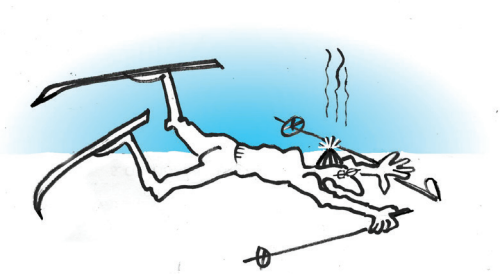
Imetajates on piimhapekäärimisel eriline roll lihasrakkudes kulgevas glükoosi ainevahetuses. Nimelt ületab kestva ja intensiivse füüsilise pigutuse korral skeleti lihasrakkude energiatarve vereringe võimet neid hapnikuga varustada. Kuna hapniku kui elektronide lõppaktseptori puudumisel on pärsitud NAD^+ taastootva hingamisahela töö, hakkab kestva füüsilise pigutuse korral seda asendama piimhapekäärimine. Selle ebameeldivaks kaasmõjuks on aga laktaadi kui orgaanilise happe kuhjumisega kaasnev rakusisese keskkonna hapustumine ehk *atsidoos*. Laktaadi kuhjumisest tulenev keskkonna pH langus võib äärmuslikel juhtudel ületada raku ja vere puhverdamisvõime ning põhjustada surma.

Laktaadi kuhjumisele töötab vastu nn Cori tsükkel (nimetatud USA biokeemiku Gerty Theresa Cori (1896–1957), Nobeli meditsiiniauhind koos Carl Ferdinand Cori ja Bernando Houssayga (1947) järgi; joonis 7.36), mille käigus lihasrakkudes kogunev laktaat toimetatakse vereringe kaudu maksa ning muundatakse seal esmalt tagasi püruvaadiks ja seejärel glükoneogeneesiraja kaudu glükoosiks. Taassünteesitud glükoos aga transporditakse vereringe kaudu maksast tagasi lihastesse.



Joonis 7.36. Cori tsükkel. Selle abil vabanevad hapnikuvaeguses piimhapekääritavad lihasrakud kuhjuvast laktaadist, mis transporditakse vereringe abil maksa ja muundatakse seal glükoneogeneesi kaudu tagasi glükoosiks.

Et see tsükkel nõuab oma käigushoidmiseks rohkem ATP-d kui glükolüüsi ja piimhapekäärimise summana tekib, siis ei ole sellest kasu otsekohe füüsilise pingutuse ajal – kui hapnikku oli puudu lihastes, siis jäi seda väheseks ka maksas, nii et ka seal oli ATP defitsiit – kuid see tsükkel on määrava tähtsusega sportlaste taastumisprotsessis pärast ränka füüsilist pingutust.



Lihasrakkudes koguneb laktaat.

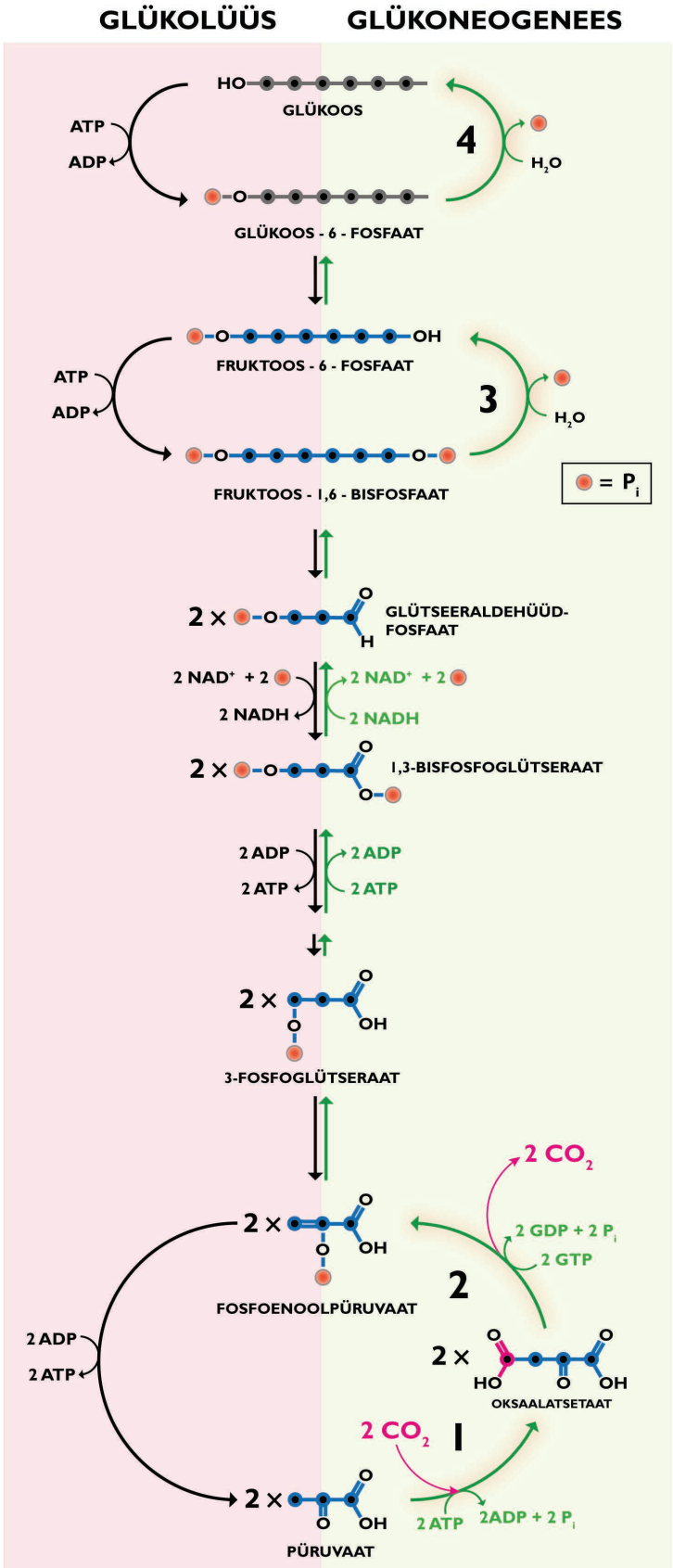
7.10. Glükoneogenees

Käärimisprotsesse vaadeldes nägime, et nende lõppsaadus on organismile teatud määral mürgine – olgu see siis alkohol või piimhape. Kui käärimise saadusi on kogunenud, peab organism nendest vabanema kas neid välja heites või keemiliselt muundades kasulikuks aineks – näiteks glükoosiks. Vajadus glükoosi ise sünteesida võib tekkida ka kättesaadava toidu koostisest sõltuvalt, näiteks kui selles on liialt aminohappeid või rasvu ja siis nendest tekkinud glütserooli. Keskne roll süsivesikute, esmajoones glükoosi tootmises lasub loomorganismides maksal. Maks vastutab selle eest, et veresuhkru tase püsiks normi piires sõltumata süsivesikute kättesaadavusest väliskeskkonnas.

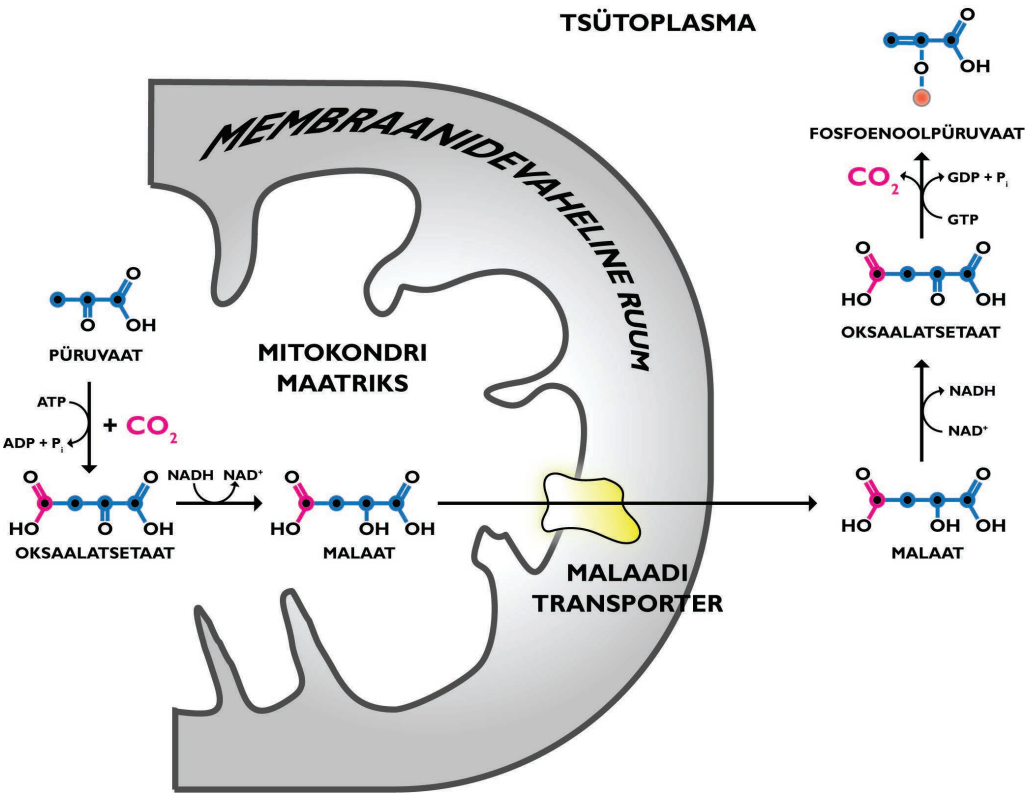
Glükoosi süntees teistest orgaanilistest ühenditest toimub *glükoneogeneesiks* nimetatavas ainevahetusrajas. Selle raja lähteühenditeks võib olla näiteks püruvaat või piimhape, aga ka tsitraaditsükli vaheühend oksaalatsetaat, samuti rasvade lagundamisel vabanenud glütserool. Kuigi vastupidiselt glükolüüsile on glükoneogeneesi näol tegemist anabolismirajaga, kus süsivesikuid mitte ei lagundata, vaid toodetakse, jagavad mõlemad ainevahetusrajad mitut ühist reaktsioonietappi ja vaheühendit ning neid katalüüsivad ühed ja needsamad ensüümid pöördsuunas. Mõned osareaktsioonid on glükoneogeneesirajas siiski unikaalsed, olles tähtsad ka raja kiiruse reguleerimisel. Glükoneogeneesi võtab kokku järgmine brutovõrrand 7.7, võrdlevalt on glükolüüsi ja glükoneogeneesi rajad esitatud joonisel 7.37.

$$2\ \text{püruvaati} + 4\ \text{ATP} + 2\ \text{GTP} + 2\ \text{NADH} + 2\text{H}^+ + 4\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{glükoos} + 4\ \text{ADP} + 2\ \text{GDP} + 6\ \text{P}_i + 2\ \text{NAD}^+ \quad (7.7)$$

Kuna guanosiintrifosfaat GTP on energia kandjana samaväärne ATP-ga (joonis 7.41), kulub ühe glükoosi molekuli sünteesiks kahest püruvaadi molekulist kokku kuus makroergilist ühikut. Sellega on glükoneogenees energeetiliselt palju kulukam kui glükolüüs on selleks kasulik. Peamine erinevus tuleb sellest, et glükolüüsi investeerimisfaasis kulutatakse kaks ATP-d glükoosi ja fruktoosi fosforüülimiseks, kuid glükoneogeneesis ei kandu need fosfaadid pöörduvalt ADP-le, vaid hüdrolüüsitakse tsütosooli. Glükolüüsirada on energeetiliselt pöörduv küll GAP dehüdrogenaasi ja PGA kinaasi reaktsioonides, kuid heksoose fosforüülivad heksokinaasi ja fosfofruktokinaasi reaktsioonid ei pöördu, kandmaks fosfaati ADP-le tagasi. Samuti ei ole võimalik püruvaati pöörduvalt fosforüülida fosfoenoolpüruvaadiks.



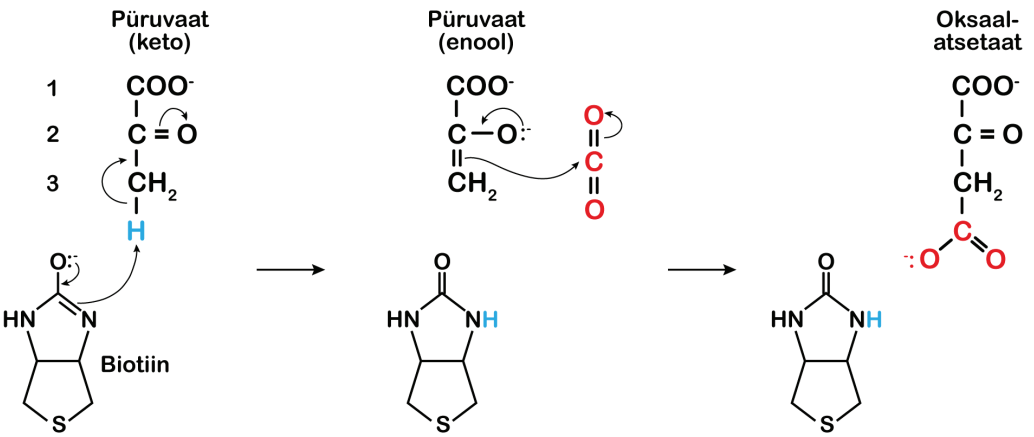
Joonis 7.37. Glükolüüsi- ja glükoneogeneesiraja võrdlus. Mõlemad ainevahetusrajad jagavad umbes 70% ulatuses samu osareaktsioone, mis glükoneogeneesi korral kulgevad glükolüüsiga võrreldes vastassuunas, katalüüsituna nendesamade ensüümidega. Siiski sisaldab glükoneogeneesirada nelja unikaalset reaktsiooni (joonisel tähistatud numbritega 1–4), mille keemiline mehhanism erineb vastavast glükolüüsiraja reaktsioonist ja mida katalüüsivad glükoneogeneesirajale omased ensüümid.



Joonis 7.38. Glükoneogeneesiraja algus. Glükoneogenees algab mitokondri sisemuses ehk maatriksis. Siin liidetakse püruvaadile süsihappegaasi molekul ja tekkinud oksaalatsetaat taandatakse tsütoplasmasse transportimise tarvis maldaadiks. Tsütoplasmas oksüdeeritakse malaat tagasi oksaalatsetaadiks, millest karboksüülrühma eemaldamisel tekib fosfoenoolpüruvaat. Glükoneogeneesirajas ehitatakse kahest fosfoenoolpüruvaadist samm-sammult üles glükoosi molekul.

Kuigi glükoneogeneesirada kulgeb sarnaselt glükolüüsiga valdavalt tsütoplasmas, algab loomses rakus glükoneogenees siiski mitokondri sisemuses ehk maatriksis, kus *püruvaadi karboksülaasi* katalüüsitud reaktsiooniga pannakse alus püruvaadi tagasimuundamiseks fosfoenoolpüruvaadiks (joonis 7.38). Selles reaktsioonis liitub CO_2 molekul kolmesüsinikulise püruvaadi C3 süsinikuga ning tekib neljasüsinikuline ketohape oksaalatsetaat (joonis 7.39, võrdle ka C_4-fotosünteesiga, lõik 6.16.5 joonis 6.54). Tervikuna on püruvaadi karboksülaasi katalüüsitud lõik sarnane fosfoenoolpüruvaadi karboksülaasi reaktsiooniga (joonis 6.51), selle erinevusega, et püruvaadi puhul karboksüfosfaat moodustub bikarbonaadi HCO_3^- fosforüülumisel ATP manulusel. Püruvaat viiakse enoolvormi ensüümiga kovalentselt seotud kofaktori biotiini abiga (joonis 7.39), et selle C_3 aatomiga liita karboksüfosfaadist eraldatud CO_2.

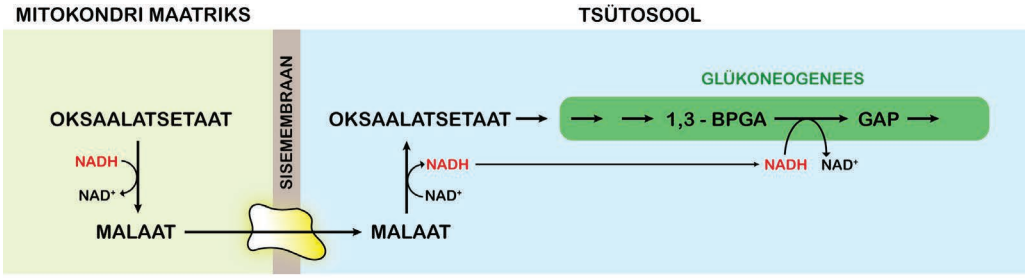
Viimane reaktsioonietapp on mehhanismi poolest sarnane PEP-karboksülaasi ja ka Rubisco reaktsioonis toimuvaga: karboksüülimise eeltingimuseks on aktseptori üleminek ketovormist enoolvormi. Enoolvormis püruvaadi C3 ja C2 süsinike vahelise π-sideme elektronipaar atakeerib CO_2 elektrofiilset süsinikuaatomit ning tulemuseks on kovalentse sideme tekkimine püruvaadi C3 süsinikuaatomi ja CO_2 vahel (joonis 7.39).



Joonis 7.39. CO_2 liitumine püruvaadiga. Joonisel on kujutatud viimane etapp püruvaadi karboksülaasi reaktsioonist. Mehhanismi mõttes kulgeb see reaktsioon sarnaselt CO_2 liitumisega ribuloos-1,5-bisfosfaadile Calvini tsüklis. Ka püruvaadi karboksülaasi reaktsiooniks on vajalik aktseptori üleminek ketovormist enoolvormi – seda üleminekut soodustab ensüümiga kovalentselt seotud kofaktor biotiin.

Kuigi püruvaadi karboksülaasi toimel lülitub CO_2 orgaanilisse ühendisse – oksaalatsetaati – ka loomorganismides, eraldub seesama CO_2 oksaalatsetaadist glükoneogeneesiraja järgmises reaktsioonis, seega heterotroofid siiski ei suuda CO_2 arvel biomassi toota.

Püruvaadi karboksülaasi reaktsioonis tekkinud oksaalatsetaat transporditakse mitokondri maatriksist tsütosooli, kuid selleks taandatakse see enne NADH abil malaadiks (joonis 7.39). Taandamiseks on kaks põhjust. Esiteks puudub mitokondri sisemembraanis oksaalatsetaadi spetsiifiline transportervalk, küll aga on seal olemas transportervalk malaadi jaoks. Teiseks viiakse koos malaadiga maatriksist kaasa ka reduktiivjõud, mis NADH kujul vabaneb malaadi tagasioksüdeerimisel oksaalatsetaadiks tsütosoolis, kus see kulub marjaks ära glükoneogeneesi hilisemas etapis – seal, kus 1,3-bisfosfoglütseraat taandatakse glütseeraldehüüd-3-fosfaadiks (joonis 7.40).

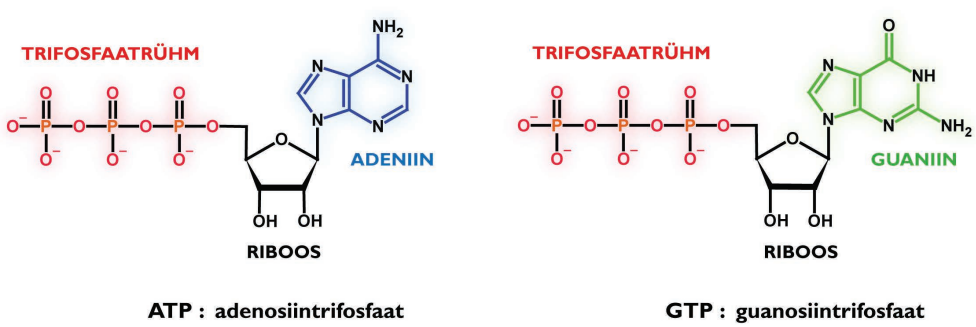


Joonis 7.40. Oksaalatsetaadi transpordieelne taandamine malaadiks. See mitokondri maatriksis toimuv redutseerimisreaktsioon võimaldab oksaalatsetaadi transporti tsütosooli malaadi kujul. Samuti tagab see glükoneogeneesi tsütosoolis kulgeva osa varustamise redutseerijaga NADH. Tähised: 1,3-BPGA – 1,3bisfosfoglütseraat, GAP – glütseeraldehüüd-3-fosfaat.

Malaadi tagasioksüdeerimist oksaalatsetaadiks katalüüsib tsütosoolne *malaadi dehüdrogenaas*, tekkinud oksaalatsetaat aga dekarboksüülitakse fosfoenoolpüruvaadiks ensüümi *fosfoenoolpüruvaadi karboksükinaasi* kaasabil vastavalt reaktsioonivõrrandile

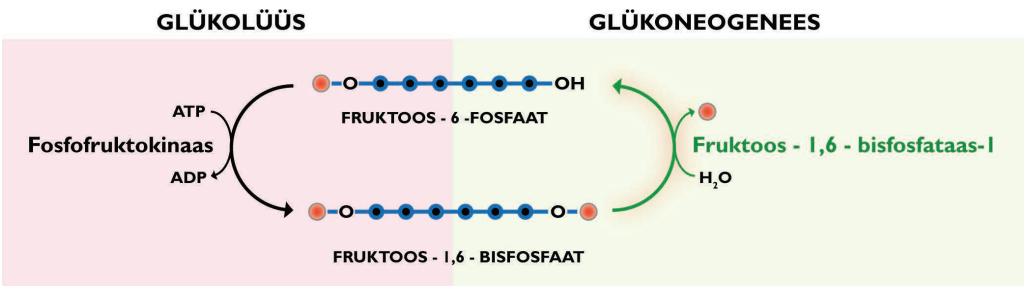
oksaalatsetaat + GTP →
fosfoenoolpüruvaat + GDP + $CO_2\uparrow$. (7.8)

Energiadoonoriks on selles reaktsioonis mitte ATP, vaid sellega sarnane guanosiintrifosfaat GTP. Kuigi ATP ja GTP erinevad teineteisest molekuli koosseisus oleva lämmastikaluse poolest, on need kaks makroergilist ühendit muus osas identsed (joonis 7.41).

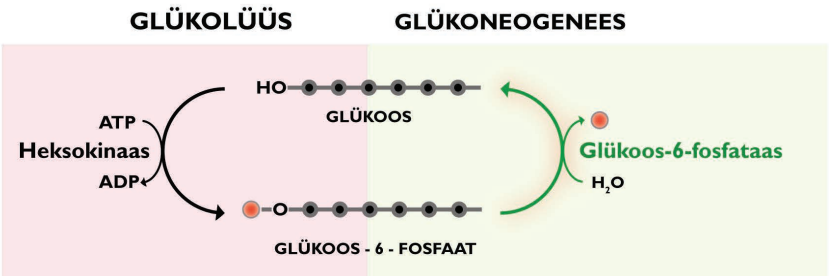


Joonis 7.41. Guanosiintrifosfaadi GTP struktuur. Sarnaselt ATP-ga on ka GTP nukleosiidtrifosfaat, kuid lämmastikaluseks ei ole adeniin, vaid guaniin. Lisaks makroergilisele fosfoanhüdriidsidemele on GTP rakus ka tähtis signaalmolekul, reguleerides signaaliülekande radades osalevate valkude aktiivsust.

Moodustunud fosfoenoolpüruvaadist ehitatakse nüüd glükoneogeneesirajas samm-sammult üles glükoosi molekul. Kolmesüsinikulisest fosfoenoolpüruvaadist kuuesüsinikulise fruktoos-1,6-bisfosfaadini viivad viis reaktsiooni on glükolüüsi- ja glükoneogeneesirajale ühised, kuid kulgevad need omavahel vastupidises suunas (joonis 7.37). Fruktoos-1,6-bisfosfaadist moodustub fruktoos-6-fosfaat aga glükoneogeneesirajale spetsiifiliselt reaktsioonis, mida katalüüsib ensüüm *fruktoos-1,6-bisfosfataas-1* (esmakordselt kohtusime sellesama ensüümiga juba fotosünteesi peatükis, kus see osales ribuloos-1,5-bisfosfaadi regeneratsioonil ja fotosünteesi lõpp-produktide moodustumisel). Bisfosfataas ei kanna fruktoos-1,6-bisfosfaadilt ühte fosfaatrühma tagasi ADP-le, vaid vabastab selle anorgaanilise fosfaadina (joonis 7.42).



Joonis 7.42. Fruktoos-6-fosfaadi moodustumine glükoneogeneesis. Selles reaktsioonis eemaldab ensüüm *fruktoos-1,6-bisfosfataas-1* fruktoos-1,6-bisfosfaadilt ühe fosfaatrühma, aga see ei satu ATP koosseisu, vaid lahkub vaba fosfaadina.

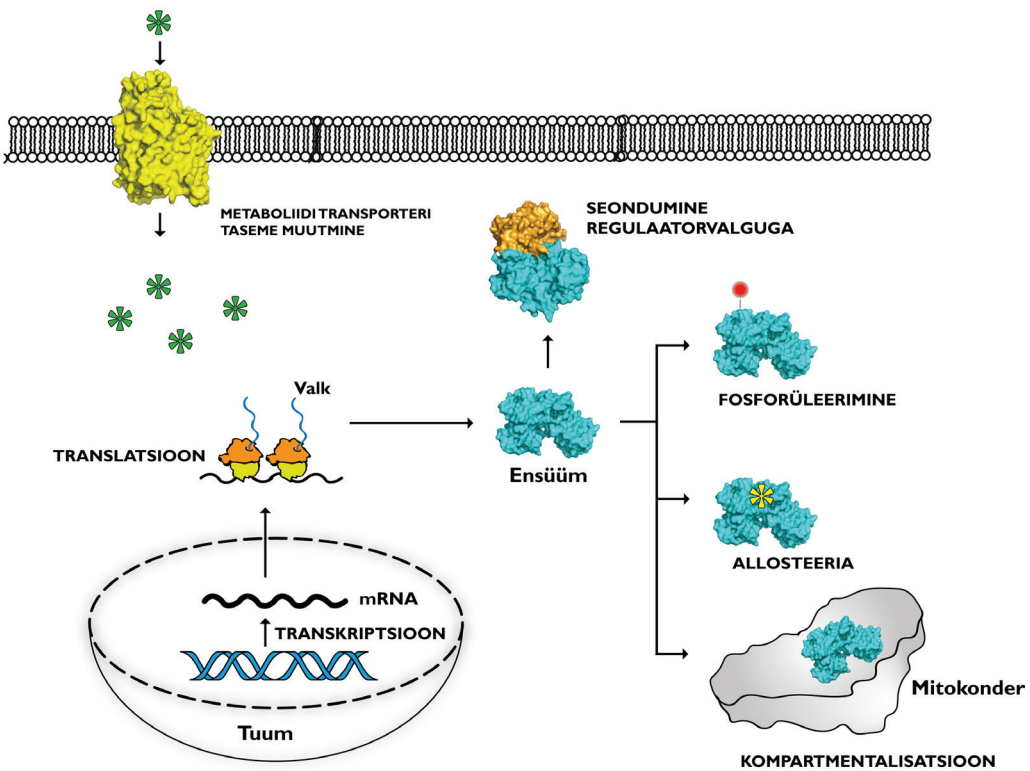


Joonis 7.43. Glükoosi moodustumine glükoneogeneesil. Glükoosi moodustumist glükoos-6-fosfaadist katalüüsib glükoneogeneesile eriomane ensüüm *glükoos-6-fosfataas*. See ensüüm on olemas maksas ja neerusäsis, kuid puudub näiteks lihasrakkudes, kus glükoos-6-fosfaadist glükoosi ei moodustu.

Moodustunud fruktoos-6-fosfaat isomeriseerub glükoos-6-fosfaadiks ensüümi *fosfoglükomutaas* katalüüsitud reaktsioonis, mis on ühine nii glükolüüsi- kui ka glükoneogeneesirajale. Mis aga glükoos-6-fosfaadist edasi saab, oleneb sellest, millises koes glükoneogenees töötab. Maksas näiteks katalüüsib ensüüm *glükoos-6-fosfataas* ainsa allesjäänud fosfaatrühma eemaldamist glükoos-6-fosfaadi küljest (joonis 7.43). Tekkinud glükoosi suunab maks läbi spetsiifilise transportvalgu vereringesse, kust lihas- ja ajurakud ta välja püüavad.

7.11. Glükolüüsi regulatsioon

Nagu nägime, on glükolüüsirada lisaks süsivesikute lagundamisele ka teiste



Joonis 7.44. Ensüümi töövõime reguleerimise erinevad viisid. Ensüümi töövõimet võib reguleerida tema hulga muutmise teel rakus. See teostub transkriptsiooni või translatsiooni tasemel pikema aja jooksul. Kiiremad viisid on ensüümi kovalentne modifitseerimine fosforüülimise teel, allosteeriline regulatsioon mõne ainevahetuse vaheühendi abil, ensüümi isoleerimine mõnda organelli või regulaatorvalgu seondumine ensüümiga. Ainevahetusradade kulgu on võimalik muuta ka lähteühendeid rakku transportivate valkude hulga muutmise teel.

ainete – näiteks aminohapete ja rasvade – lagundamise lõppetapp, aga ka vastupidi – erinevate biosünteesiradade varustaja lähteühenditega (joonis 7.26). Et nii organismi energianõudlus kui ka vajadus erinevate biomolekulide järele muutub olenevalt füsioloogilisest seisundist ja toitainete kättesaadavusest, peab glükolüüsi kulgu olema võimalik reguleerida vastavalt neile teguritele. Glükolüüsi kiiruse reguleerimine toimub selle erinevaid etappe katalüüsivate ensüümide töökiiruse muutmise kaudu.

7.11.1. Ensüümide katalüüsivõime muutmiseks on mitu võimalust

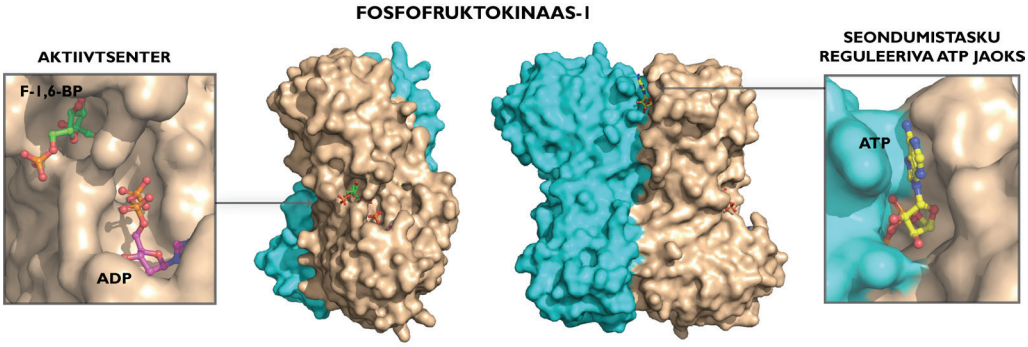
Ensüümide töökiiruse ehk aktiivsuse reguleerimiseks on mitu võimalust, mis erinevad selle poolest, kui kiiresti ensüümi aktiivsust on vaja muuta. Pikaajalised, päevade ja nädalate jooksul toimuvad muutused kujutavad endast üldjuhul ensüümi kui valgu hulga muutmist rakus (joonis 7.44). See teostub kas vastavat ensüümi kodeeriva mRNA sünteesi ehk t*ranskriptsiooni* taseme muutmise läbi rakutuumas või mRNA põhjal ribosoomides toimuva valgu sünteesi ehk *translatsiooni* taseme muutmise läbi tsütoplasmas.

7.11.2. Fosforüülimine muudab ensüümi töövõimet

Kiiremini muutub ainevahetusreaktsiooni katalüüsiva ensüümi aktiivsus tema kovalentse modifitseerimise läbi (joonis 7.44). Selle kõige sagedasemaks viisiks on ensüümi fosforüülimine mõne proteiinikinaasi poolt. Fosfaatrühma lisamine võib reguleeritava ensüümi aktiivsust kas suurendada või vähendada – see sõltub konkreetsest ensüümist ja ühtset reeglit siin pole. Näiteks maksas veresuhkru liigsel langemisel toimub glükolüüsiraja kümnenda, ATP-d tootva ensüümi püruvaadi kinaasi fosforüülimine tsüklilisest AMP-st sõltuva proteiinikinaasi poolt. Fosfaatrühma kandva püruvaadi kinaasi katalüüsivõime langeb, glükolüüsi kulg maksas aeglustub ja selle tõttu üle jääva glükoosi ekspordib maks vereringe kaudu organismi teistesse osadesse.

7.11.3. Ensüümide aktiivsuse allosteeriline regulatsioon

Ainevahetusradade veel kiirem reguleerimine toimub *allosteerilise* tagasiside kaudu, mispuhul *raja lõppsaaduse puudujääk aktiveerib, ülejääk aga inaktiveerib rajas osalevaid ensüüme*. Raja lõppsaaduseks olev metaboliit seondub reguleeritavas ensüümis spetsiaalse seondumistaskuga (joonis 7.45) ning kutsub esile ensüümi ruumilise struktuuri ja sealtkaudu ka katalüüsivõime muutumise. Keerukamatel juhtudel ei pruugi allosteeriline regulaator-ligand olla raja lõppsaadus, vaid võib olla just selleks otstarbeks sünteesitud molekul, mille kontsentratsiooni omakorda reguleeritakse vastavuses raja vaheproduktide suhetega.



Joonis 7.45. Ensüümi aktiivsuse allosteeriline regulatsioon. Glükolüüsiraja kolmandat reaktsiooni katalüüsiva ensüümi fosfofruktokinaas-1 töökiirust langetab glükolüüsiraja saaduseks oleva ATP seondumine spetsiaalsesse regulatoorsesse seondumistaskusse ensüümi molekulis. ATP seondumine muudab fosfofruktokinaas-1 valgu ruumilist struktuuri ja seeläbi tema poolt katalüüsitava reaktsiooni kiirust. Pangem tähele, et *regulatoorne* seondumistasku ATP jaoks erineb *substraatsest* ATP seondumistaskust fosfofruktokinaas-1 aktiivtsentris, kuhu seondub teine, fosfaatrühma pakkuv ATP molekul (võrdle regulatoorse ja substraatse CO_2 seondumisega ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaasile fotosünteesis, joonis 6.29).

Nimetus *allosteeriline* tuleb asjaolust, et ensüümi katalüüsivõimet muutev metaboliit seondub mitte otse reaktsioonitaskusse, vaid sellest erinevasse kohta (kreeka keeli αλλος στερεος ehk „teine ese"), mõjutades oma seondumise läbi ensüümvalgu struktuuri ja selle kaudu reaktsioonitasku töökiirust. Näiteks pärsib glükolüüsiraja esimeses reaktsioonis moodustuv glükoos-6-fosfaat allosteeriliselt sedasama reaktsiooni katalüüsiva ensüümi heksokinaasi töövõimet.

Niisugune ainult ühte reaktsiooni hõlmav regulatsiooniring ehk *produkt-inhibitsioon* on ainevahetuses tüüpiline, andes märku, et glükolüüs kulgeb liiga kiiresti ja hoogu tuleb maha võtta. Sealjuures toimub heksokinaasi töövõime reguleerimine glükoos-6-fosfaadi allosteerilise tagasiside kaudu küll lihasrakkudes ja ajus heksokinaasi isovormides I ja II, mitte aga maksas. Maksa heksokinaasi isovormi IV tööd glükoos-6-fosfaat ei pärsi. Sealse heksokinaasi IV aktiivsuse regulatsioon toimub hoopiski ensüümi isoleerimise teel tsütoplasmast rakutuuma erilise, GCKR-nimelise regulaatorvalgu vahendusel.

Allosteerilised ensüümid erinevad teistest oma kineetika poolest – selle poolest, kuidas nende ensüümide katalüüsitud reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete (substraatide) kontsentratsioonist. Mitteallosteerilistele ensüümidele on omane nn hüperboolne sõltuvus kiiruse ja substraadi kontsentratsiooni vahel vastavalt Michaelise-Menteni võrrandile:

$$v = \frac{V_m \cdot S}{K_m + S} \qquad (7.9)$$

kus S on substraadi kontsentratsioon, V_m on reaktsiooni suurim kiirus ja K_m on

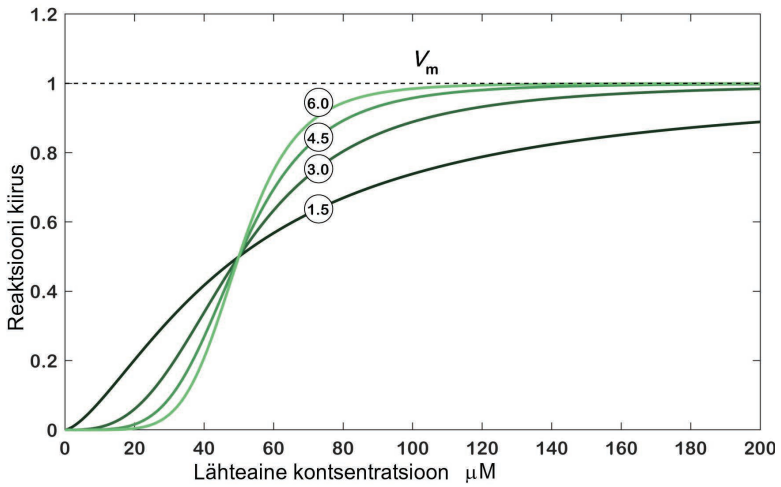
Michaelise-Menteni konstant, mis näitab ksubstraadi konsentratsiooni, mille juures reaktsiooni kiirus on V_m suhtes poole võrra langenud.

Hüperboolses sõltuvuses on reaktsiooni kiirus substraadi taseme muutuste suhtes väga tundlik madalate substraadi kontsentratsioonide juures ($S \ll K_m$), kuid muutub selles suhtes üha tuimemaks kõrgematel substraadi kontsentratsioonidel (kui $S > K_m$). Allosteerilise regulatsiooni sihtmärgiks olevate ensüümide kiirusele seevastu on iseloomulik sigmoidaalne sõltuvus substraadi kontsentratsioonist. Nimetus tuleneb sellest, et nende ensüümide reaktsioonikiiruse ja substraadi kontsentratsiooni vahelist sõltuvust esitav graafik meenutab S tähte (joonis 7.46).

Selliste ensüümide kiiruse sõltuvust substraadi kontsentratsioonist kirjeldab Michaelise-Menteni võrrandiga kujult sarnane, kuid substraadi kontsentratsiooni suhtes kõrgema astmega seos

$$v = \frac{V_m \cdot S^h}{K_m^h + S^h} \,. \tag{7.10}$$

Võrrandis 7.10 astmenäitajas esinev parameeter h kannab inglise füsioloogi ja teeneka hemoglobiiniuurija Archibald Vivian Hilli (1886–1977, Nobeli auhind füsioloogia ja meditsiini alal 1922) järgi nime *Hilli koefitsient*. Mida suurem ühest on h, seda sigmoidaalsem on sõltuvus ensüümi kiiruse ja substraadi kontsentratsiooni vahel (joonis 7.46).



Joonis 7.46. Hüperboolne ja sigmoidaalne sõltuvus ensüümreaktsiooni kiiruse ja substraadi kontsentratsiooni vahel. Mida suurem on Hilli koefitsiendi h väärtus, seda sigmoidaalsem on reaktsiooni kineetiline kõver.

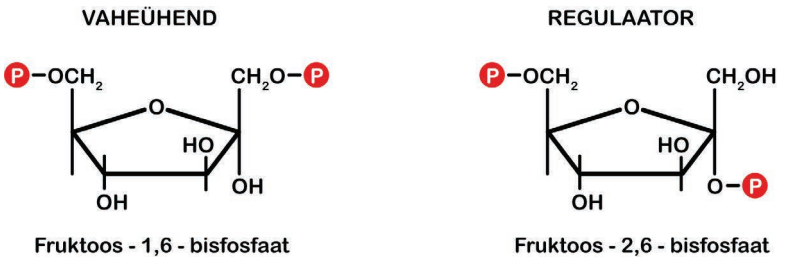
Kineetika niisugune muutus on hea sellepärast, et muudab reaktsiooni väga tundlikuks väikestele substraadi konsentratsiooni muutustele mitte nullkontsentratsiooni lähedal, vaid kontsentratsiooni mingi kõrgema väärtuse naabruses. Niisugune kineetika annab suure kõrvalekaldesignaali juba väikeste eemaldumiste puhul stabiliseeritavast substraadi kontsentratsioonist (50 µM joonisel 7.46).

Kuigi allosteerilise tundlikkuse molekulaarsed põhjused on keerulised, võib asja laias laastus selgitada nii, et *substraadi molekul võib samuti olla ka allosteeriline regulaator.* Mida rohkem regulatoorseid taskuid täitub regulaatormolekulidega, seda kiiremini toimub katalüüs substraadi seondumistaskus. Selle, nn Hilli tüüpi regulatsiooni põhimõte on, et allosteerilise regulaatori kontsentratsioon on kas otseselt või siis kiiresti toimuva reaktsiooni kaudu tasakaaluliselt seotud substraadi kontsentratsiooniga.

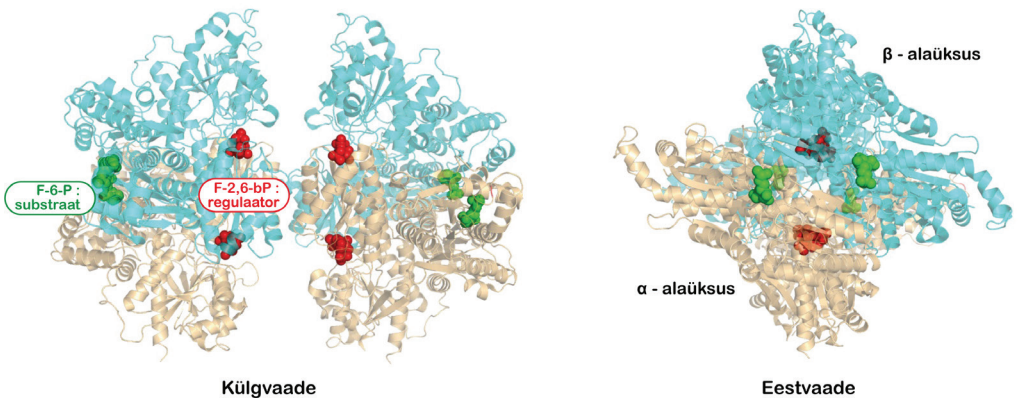
7.11.4. Fruktoos-2,6-bisfosfaat vahendab hormoonide mõju süsivesikute ainevahetusele

Fotosünteesi pimereaktsioonidega tutvudes kohtusime allosteerilise regulaatormetaboliidiga *fruktoos*-2,6-*bisfosfaat*, F2,6BP, mis reguleerib tsütosoolse fruktoos-1,6-bisfosfataasi kiirust. Aastakümneid tagasi, kui see regulatsioon avastati, püüti F2,6BP toimet kujutleda kui valevõtit lukuaugus, milles normaalselt peaks olema F1,6BP. Niisugune lihtsustatud ettekujutus oli samaväärne *konkurentse inhiibiitoriga*, mille toime küll aeglustab reaktsiooni kiirust, kuid ei muuda selle hüperboolset kineetikat sigmoidaalseks. Ometi oli juba siis teada, et F2,6BP toimel muutub fruktoos-1,6-bisfosfataasi kineetika sigmoidaalseks – mis tähenab, et F2,6BP on siiski spetsiaalsetesse regulaatortaskutesse seonduv allosteeriline regulaator. Tuletame seda siin meelde sellepärast, et ka glükolüüsis toimib F2,6BP allosteerilise regulaatorina, kuid sihtensüüm on siin mitte fosfataas, vaid hoopiski ATP-seoseline kinaas. Huvitav on siiski see, et kuigi nende mehhanismid on erinevad, on need kaks reaktsiooni ainevahetuse seisukohast teineteise pöördreaktsioonid – juhul, kui kujutleda fosfofruktokinaasi glükolüüsis vastandina bisfosfataasile glükoneogeneesis.

Fruktoos-2,6-bisfosfaadil põhineva regulatsioonimehhanismi kaudu on fosfofruktokinaas-1 (PFK-1) aktiivsus eukarüootides seotud selliste hormoonidega nagu *glükagoon*, *insuliin* ja *adrenaliin* – järelikult seob see mehhanism glükolüüsi kiiruse organismi üldise füsioloogilise seisundiga. F2,6BP on keemiliselt koostiselt üsna sarnane reaktsiooni substraadiks oleva F1,6BP-ga (joonis 7.47), seega sobib see ühend suurepäraselt täitma allosteerilise efektori rolli, mis seondub ensüümi mitme regulaatortaskuga, põhjustamaks sigmoidaalset kineetikat (joonis 7.48).



Joonis 7.47. Fruktoos-1,6-bisfosfaat (F1,6BP) ja fruktoos-2,6-bisfosfaat (F2,6BP). F1,6BP on glükolüüsi- ja glükoneogeneesiraja vaheühend, F2,6BP aga kujutab endast mõlema ainevahetusraja regulaatorit.

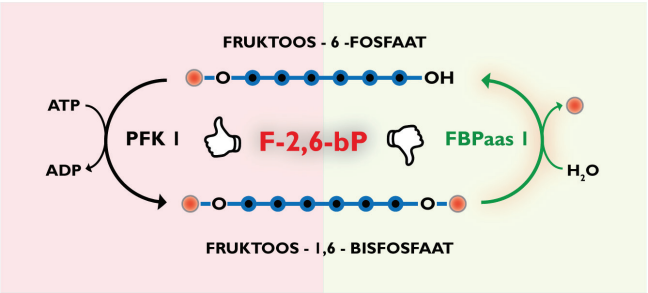


Joonis 7.48. Fosfofruktokinaas-1 struktuur kompleksis positiivse allosteerilise regulaatoriga F2,6BP. Joonisel on kujutatud pagaripärmi *Saccharomyces cerevisiae* fosfofruktokinaas-1 molekul koos seondunud substraadiga F6P (roheline) ja regulaatoriga F2,6BP (punane) (PDB ID: 3O8O).

Aga niisugust mehhanismi eeldades peame ka kohe järeldama, et F2,6BP ja F1,6BP kontsentratsioonid peavad olema pidevalt omavahel seotud: seda tüüpi efektor saab reaktsiooni kineetika sigmoidaalseks muuta ainult siis, kui tema konsentratsioon muutub paralleelselt tegeliku substraadi kontsentratsiooniga – ja selle *paralleelsuse suhted peavad muutuma sõltuvalt regulatsiooni vajadusest*. Sellest järeldub, et F2,6BP on vaid vahetäitur, „tankist", keda käsutavad regulatsiooni tegelikud juhid, kelleks on siin pankrease hormoonid glükagoon ja insuliin ning neerupealse hormoon adrenaliin – F2,6BP vahendab nende toimet glükolüüsile (ja ka glükoneogeneesile).

Tuletagem meelde, et F2,6BP on regulaatoriks paralleelselt glükoneogeneesiraja (ja fotosünteesi) ensüümile fruktoos-1,6-bisfosfataas-1 (FBPaas-1) kui ka glükolüüsi ensüümile fosfofruk-

tokinaas-1 (PFK-1), mis katalüüsivad vastandlikke reaktsioone. F2,6BP mõju nende ensüümide aktiivsusele on samuti vastupidine – F2,6BP tõstab glükolüüsiraja ensüümi PFK-1 töövõimet, pärsib aga glükoneogeneesiraja (ja ka fotosünteesi) ensüümi FBPaas-1 aktiivsust (joonis 7.49).



Joonis 7.49. Allosteerilise regulaatori fruktoos-2,6-bisfosfaadi vastassuunaline toime. Fruktoos-2,6-bisfosfaat stimuleerib glükolüüsiraja ensüümi fosfofruktokinaas-1 (PFK-1) töövõimet, pärsib aga glükoneogeneetilise ensüümi fruktoos-1,6-bisfosfataas (FBPaas-1) aktiivsust.

Niimoodi aitab F2,6BP vastupidine mõju PFK-1 ja FBPaas-1 aktiivsusele vältida rakule energeetiliselt kulukat *tühitsüklit* (ingl *futile cycle*), mille käigus üheaegselt kulgeksid nii fosfofruktokinaas-1 katalüüsitud F1,6BP süntees ATP arvel glükolüüsirajas kui ka sellesama F1,6BP lagundamine tagasi F6P-ks bisfosfataas-1 poolt glükoneogeneesirajas – nende kahe reaktsiooni summaarne efekt oleks vaid ATP hüdrolüüs. F2,6BP *toime tagab selle, et rakus ei kulge glükolüüs ja glükoneogenees samaaegselt*. Kooskõlas organismi üldise füsioloogilise seisundiga, näiteks sellega, kui kõrge või madal on vere glükoositase, toimib ainult üks nendest radadest.

Rõhutame veel kord, et F2,6BP toimib fosfofruktokinaas-1 aktivaatorina kineetiliselt sarnaselt, nagu oleks aktivaatoriks tõeline substraat F1,6BP Hilli tüüpi allosteeriliselt reguleeritavas ensüümis. Ometi on aktivaatoriks mitte substraat ise, vaid üks teine ühend – F2,6BP – mille kontsentratsioon muutub paralleelselt substraadi F1,6BP kontsentratsiooniga. Niisuguse paralleelsuse tagab F2,6BP sünteesi ja lagundamise ensüümide regulatsioon.

F2,6BP sünteesi fruktoos-6-fosfaadist katalüüsib ensüüm *fosfofruktokinaas-2* (PFK-2), kusjuures fosfaatrühma doonoriks on ikka ATP:

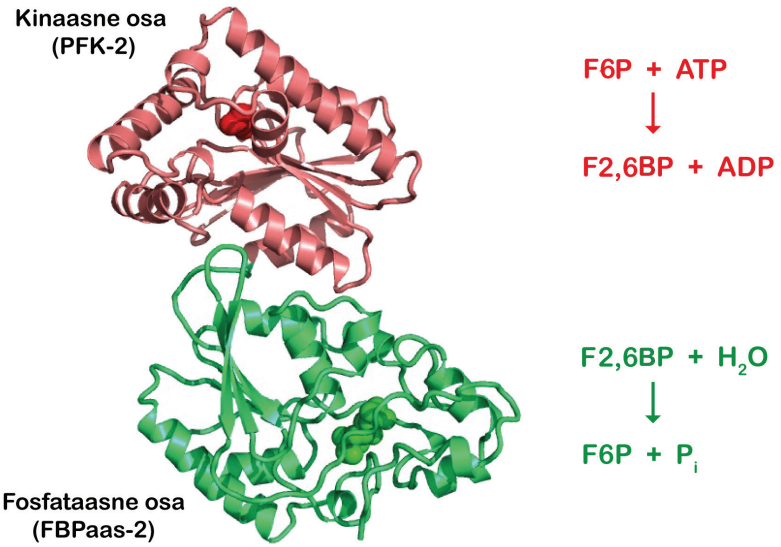
$$\text{F6P} + \text{ATP} \rightarrow \text{F2,6BP} + \text{ADP}. \qquad (7.11)$$

F2,6BP hüdrolüüsi seevastu katalüüsib ensüüm *fruktoos-2,6-bisfosfataas* (FBPaas-2) reaktsioonis:

$$\text{F2,6BP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F6P} + \text{P}_\text{i}. \qquad (7.12)$$

On arusaadav, et nende kahe reaktsiooni kiiruste omavaheline suhe määrab

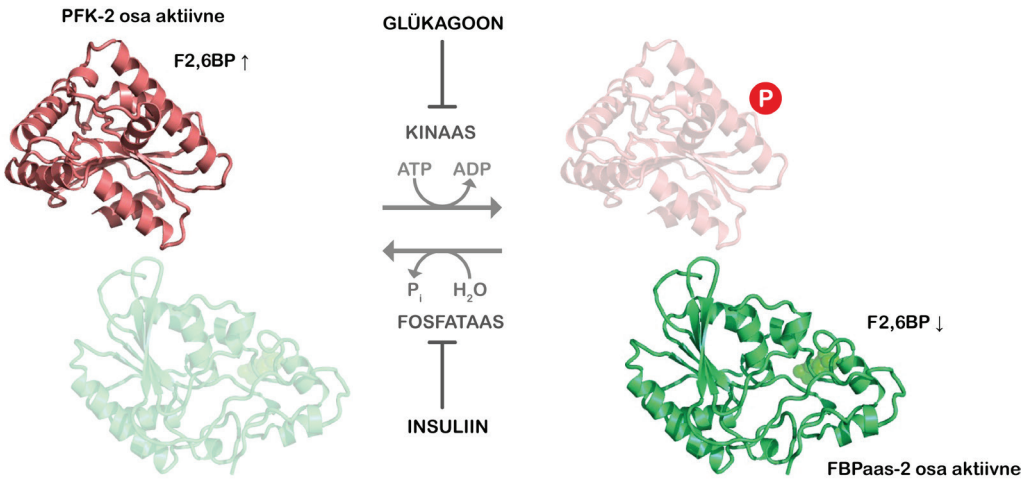
F2,6BP taseme, kui kõrges suhtes see on substraadiga F1,6BP (ja F6P) võrreldes – aga seesama määrab ka reguleeritavate ensüümide fosfofruktokinaasi ja fruktoosbisfosfataasi aktiivsuste suhte. Just nimelt F2,6BP sünteesi ja lagundamise kiiruste (reaktsioonid 7.11 ja 7.12) omavahelise suhte kaudu toimub glükolüüsi ja glükoneogeneesi regulatsioon. Ja sellele vastavalt on loodus lahendanud ka reaktsiooni mehhanismi: vähemalt imetajates kujutavad PFK-2 ja FBPaas-2 endast ühe ja sellesama valgumolekuli eri osades paiknevaid ensümaatilisi aktiivsusi – st, et *üks ja seesama ensüümimolekul katalüüsib vastavalt vajadusele kas* F2,6BP sünteesi või lagundamist (joonis 7.50).



Joonis 7.50. Bifunktsionaalse ensüümi PFK-2/FBPaas-2 struktuur rändroti (*Rattus norvegicus*) munanditest. See ensüüm kujutab endast ühte voltunud polüpeptiidi, mille N-terminaalne osa (punane) käitub F2,6BP sünteesiva kinaasina, C-terminaalne osa (roheline) aga sedasama regulaatorit F6P-ks tagasihüdrolüüsiva fosfataasina (PDB ID: 2BIF).

Kumb nendest aktiivsustest parasjagu ülekaalus on, sõltub selle kahepalgelise ensüümi fosforüülimisseisundist. Nimelt sisaldab see ensüüm oma amino-otsa poolses osas ühte konserveerunud seriini jääki (Ser32), mille külge proteiinikinaas A (PKA) kannab ATP-lt üle fosfaatrühma, sama fosfaatrühma aga eemaldab ensüümilt fosfoproteiini fosfataasi 2A (PP2A) nimeline ensüüm (joonis 7.51).

PFK-2/FBPaas-2 fosforüülimise proteiinikinaas A poolt käivitab rakusisese virgatsaine tsüklilise adenosiinmonofosfaadi cAMP taseme tõus. Järelikult vähendab cAMP taseme tõus PFK-2 töövõimet, mille tulemusena omakorda lan-

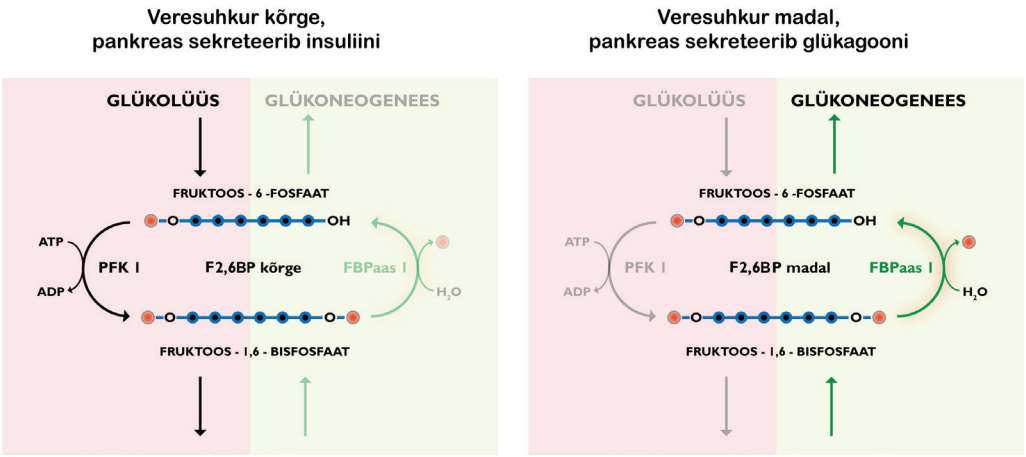


Joonis 7.51. Bifunktsionaalse ensüümi PFK-2/FBPaas-2 aktiivsuse regulatsioon. See, kas ülekaalus on kinaasne või fosfataasne aktiivsus, oleneb ensüümi fosforüülitusest. Fosforüülimata kujul on ensüümis ülekaalus kinaasne aktiivsus (F2,6BP süntees), N-terminaalses osas oleva seriini 32 hüdroksüülrühma fosforüülimisel aga on ülekaalus fosfataasne aktiivsus (F2,6BP lagundamine). PFK-2/FBPaas-2 enese fosforüülimine/defosforüülimine omakorda sõltub pankrease hormoonide insuliini ja glükagooni vastassuunalisest toimest.

geb F2,6BP tase, sellest tulenevalt aga fosfofruktokinaas-1 töökiirus ning tervikuna ATP tootmisvoog läbi glükolüüsiraja. Sellise regulatsiooni füsioloogiline loogika saab mõistetavaks, teades, et seda regulatsioonikaskaadi vallandava cAMP taseme tõusu kutsub esile hormoon glükagoon.

Nagu allpool näeme, sünteesivad ja sekreteerivad glükagooni pankrease (kõhunäärme) spetsiaalsed rakud – nn α-rakud – vastusena vere glükoositaseme langusele alla 5 mM normi. Sellisel juhul peab maks – teiste organite (aju, südamelihased) huve silmas pidades – lülituma glükoosi glükolüütiliselt lagundamiselt ümber glükoosi tootmisele läbi glükoneogeneesiraja. Järelikult on sellises olukorras mõistlik glükoosi lagundamist alla reguleerida, tõsta aga selle tootmisvoogu läbi glükoneogeneesiraja. Kui glükolüüsi allareguleerimist teostab F2,6BP läbi PFK-1 töövõime pärssimise, siis glükoneogeneesi reguleerib F2,6BP üles seeläbi, et seondub fruktoos-1,6-bisfosfaadi fruktoos-6-fosfaadiks lagundamist katalüüsiva fruktoos-1,6-bisfosfataas-1-ga (FBPaas-1) ja suurendab tema töövõimet (joonis 7.52).

Juhul aga, kui vere glükoositase on normist kõrgemale kerkimas, stimuleerib vere kerkinud glükoositaseme mõjul pankrease β-rakkude poolt vereringesse eritatav peptiidhormoon insuliin (kahjuks mitte suhkruhaigetel) hoopis PFK-2/FBPaas-2 defosforüleerimist fosfoproteiini fosfataasi poolt. See defosforüülimine tõstab kaksikaktiivsusega PFK-2/FBPaas-2 kinaasset ehk F2,6BP-d tootvat aktiivsust ja stimuleerib tänu F2,6BP taseme tõusule glükolüüsiraja kiirust.



Joonis 7.52. Regulaator F2,6BP reguleerib süsivesikute ainevahetust vastavuses organismi üldseisundiga. Veresuhkru taseme kasvamisel üle normiks oleva 5 mM (näiteks küllusliku söögikorra järel) vallandub pankrease hormooni insuliini toimel rakusisisene signaalikaskaad, mille tulemusena F2,6BP tase tõuseb, stimuleerides glükolüüsi ja pärssides glükoneogeneesi. Veresuhkru taseme langemisel alla normi viib pankrease hormooni glükogeeni vallandatud signaalikaskaad F2,6BP taseme langetamisele, niimoodi pärssides glükolüüsi ja stimuleerides glükoneogeneesi.

7.11.5. Hormoonid ja glükolüüs

Allosteeriline tagasiside toimib raja metaboliitide ja ensüümide vahel. Sellise tagasiside toimimiseks peavad reguleeritav ensüüm ja tema allosteeriline regulaator paiknema ühes rakus, et olla difusiooni teel vastastikku teineteisele kättesaadavad. Kuna glükoosi tase veres on oluline organismi paljude organite jaoks, tuleb selle reguleerimiseks rakendada signaalmetaboliite, mis mõjuvad kõikjal organismis – seega niisuguseid, mis kantakse edasi vere kaudu. Glükolüüsi kaugmõjulist regulatsiooni vahendavad *hormoonid*.

Glükolüüsi (ja süsivesikute ainevahetuse tervikuna) regulatsioonis mängivad keskset rolli kaks teineteisele vastupidise toimega *peptiidhormooni*, *insuliin* ja *glükagoon*. Nimetus „peptiidhormoon“ tuleneb sellest, et keemiliselt kujutavad mõlemad hormoonid endast aminohapete polümeere. Insuliin ja glükagoon on keemilises mõttes valgud, millega need erinevad näiteks niisugustest glükolüüsi reguleerivatest hormoonidest nagu adrenaliin ja kortisool.

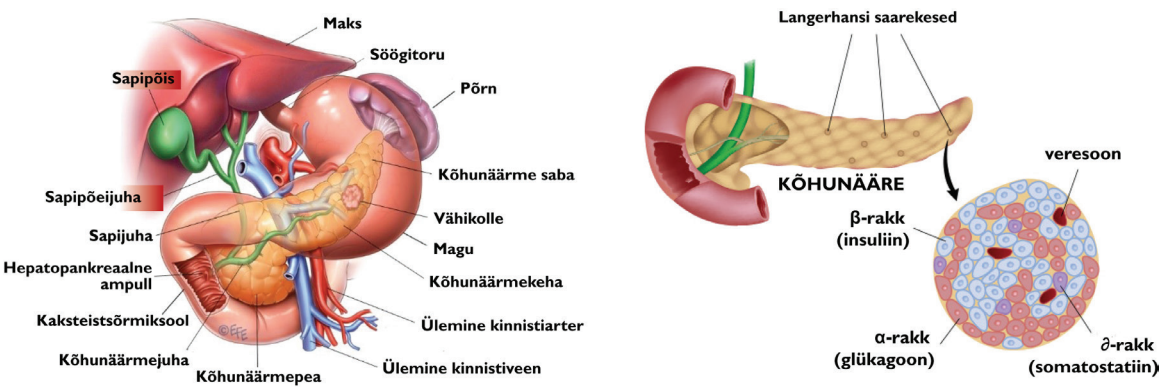
Mõlemat peptiidhormooni toodavad erilist tüüpi rakud kõhunäärmes ehk pankreases (joonis 7.53). Need rakud paiknevad kõhunäärme nn *Langerhansi saarekestes* (nimetatud Saksa patoloogi, füsioloogi ja bioloogi Paul Langerhansi (1847–1888) järgi), mida terve inimese kõhunäärmes on kokku ligi 3 miljonit. Tagamaks nendest eritatud hormoonide levikut vereringes, läbistab neid saarekesi ulatuslik veresoonte võrgustik. Langerhansi saarekesed sisaldavad mitut

tüüpi rakke, millest iga tüüp toodab ühte kindlat hormooni. Insuliini toodavad pankreases β-rakud, glükagooni aga α-rakud. Nii insuliin kui ka glükagoon sünteesitakse kõhunäärmes algselt tunduvalt pikema eellashormoonina, mis siis vastavates rakkudes ladustatakse. Kui vere glükoositase kerkib, lõigatakse töökorras insuliin eellashormoonist proteolüütiliste ensüümide poolt välja ja eritatakse vereringesse.

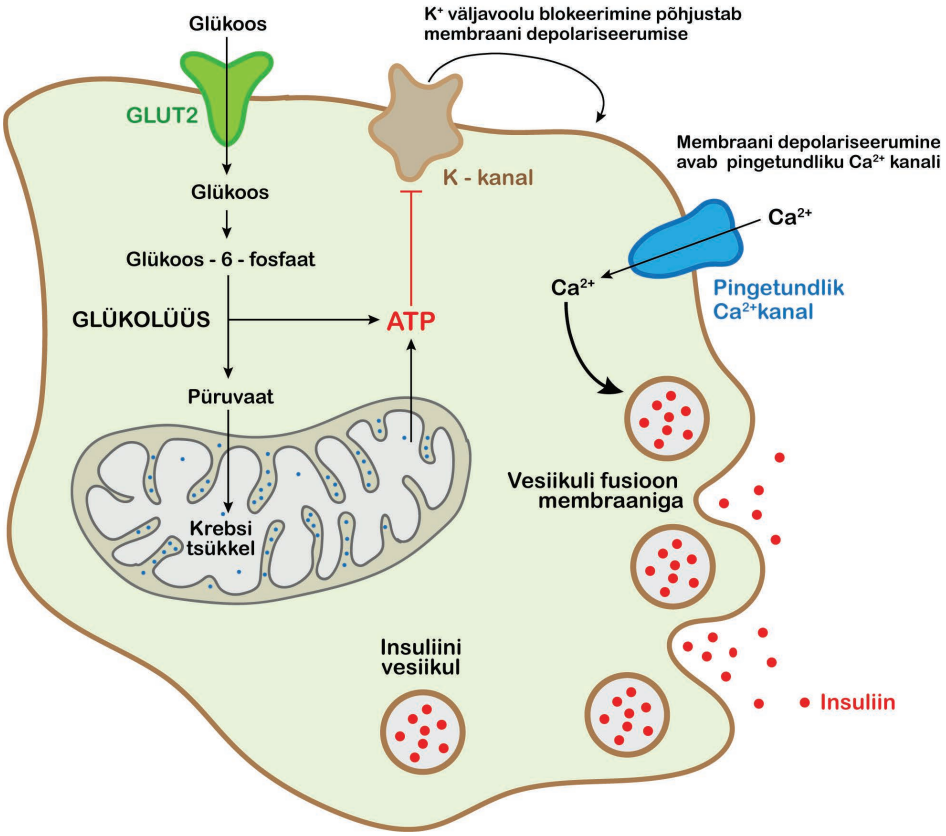
7.11.6. Insuliini roll

Keskset rolli veresuhkru normi piires hoidmisel mängib maks, mis mõlema hormooni tasemest sõltuvalt tagab veresuhkru taseme püsimise umbes 4–5 mM kontsentratsiooni juures. Insuliini regulatsiooni loogika on hoida kontrolli all maksas tagavaraks kogutud glükogeeni hüdrolüüsumist glükoosiks. Insuliin astub tegevusse siis, kui organism on süsivesikute ja rasvadega üliküllusliku varustatud – see olukord valitseb üldjuhul korraliku toidukorra järel. Vereringes ohtralt leiduv glükoos (selle kontsentratsioon tõuseb kuni 10 mM) stimuleerib sel juhul kõhunäärme β-rakke neis graanulitena säilitatud insuliini verre eritama. Vereringe kaudu jõuabki insuliin teistesse kudedesse – neerudesse, lihastesse ja maksa.

Insuliini eritamise mehhanism pankrease β-rakkude poolt vastusena glükoosi kontsentratsiooni tõusule veres näeb üldjoontes välja nii, nagu kujutatud joonisel 7.54. Vere glükoositaseme tõus üle 5 mM viib β-rakkude pinnal paiknevate GLUT2 glükoosi transporterite vahendusel glükoosi kontsentratsiooni tõusule ka β-rakkude tsütoplasmas. Seal fosforüülib heksokinaas IV ehk glükokinaas glükoosi glükoos-6-fosfaadiks, mille tulemusena kasvab glükolüüsi ja tsitraaditsükli töökiirus β-rakkudes. See omakorda tõstab ATP taset ja just viimane vallandab insuliini eritamise.



Joonis 7.53. Seedeorganid ja kõhunääre. Vasakpoolsel paneelil on kujutatud kõhunääre ehk pankreas ühes teda ümbritsevate teiste seedeorganitega. Parempoolne paneel kujutab kõhunääret ja temas olevaid *Langerhansi saarekesi*, mis toodavad hormoone.

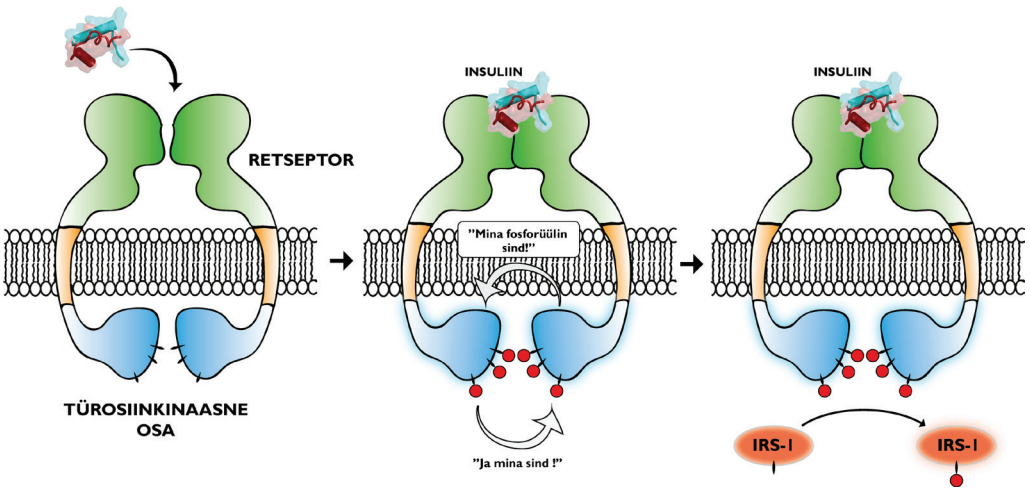


Joonis 7.54. Insuliini eritamise mehhanism pankrease β-rakkudes.

Nimelt paiknevad β-rakkude membraanis erilised, ATP poolt reguleeritava ioonjuhtivusega K^+-kanalid, läbi mille K^+-ioonid kontsentratsioonigradiendi toimel tsütoplasmast väliskeskkonda liiguvad. Nagu närvirakkudes, nii ka pankrease β-rakkudes tagab K^+-ioonide väljavool tsütoplasmast rakumembraani elektrilise polarisatsiooni, kus membraani tsütoplasmaküljel on ülekaalus negatiivsed, välisküljel aga positiivsed laengud. ATP seondumine nende spetsiifiliste K^+-kanalitega aga pärsib K^+-ioonide väljavoolu ja toob kaasa membraanpotentsiaali positiivsemaks muutumise ehk depolarisatsiooni. Depolarisatsioonile vastavad omakorda rakumembraanis paiknevad pingetundlikud Ca^{2+}-kanalid, mis avanevad Ca^{2+}-ioonide sissevooluks tsütoplasmasse. Tsütoplasmasse sisenenud Ca^{2+}-ioonid aga kutsuvad esile insuliiniga laetud põiekeste (vesiikulite) ühinemise rakumembraaniga ja põiekestesse varutud insuliini paiskamise vereringesse.

Insuliin ei tungi verega varustatud rakkudesse, vaid tema sihtmärgiks on rakkude pinnal paiknev insuliinispetsiifiline retseptor, mida meditsiinilistel

eesmärkidel on põhjalikult uuritud. See rakumembraani läbistav valk on ühtaegu ka meile juba tuttav proteiinikinaas, mille ATP fosfaatrühma ülekandev osa paikneb tsütoplasmas. Insuliini retseptor on dimeer, mis koosneb kahest identsest valgust, mis kumbki sisaldavad rakuvälist insuliini siduvat osa, membraani läbivat α-heeliksit ja tsütoplasmas paiknevat proteiinikinaasi osa (joonis 7.55). Insuliini seondumine rakuvälisele osale lülitab sisse retseptori kinaasse aktiivsuse. Seejuures toimub kõigepealt retseptori autofosforüülumine – siin fosforüülivad kummagi retseptori tsütoplasmaatilised osad teineteist lausa kolme türosiini juures.



Joonis 7.55. Insuliini retseptori töötsükkel. Retseptor koosneb kahest identsest valgumolekulist, mille rakuvälised osad seovad insuliini, tsütoplasmapoolsed osad aga toimivad türosiini kinaasina. Insuliini seondudes kummagi retseptori proteiinikinaasne osa fosforüülib kolm türosiini oma partneris. Seejärel omandab insuliini retseptor võime fosforüülida teisi rakusiseseid valke, mis joonisel on tähistatud IRS-1. See omakorda toob kaasa fosforüülimiste kaskaadi, mille tagajärjel rakus muutub süsivesikute ainevahetus.

Autofosforüülunud retseptor omandab nüüd võime fosforüülida teisi rakusiseseid valke, vallandades kaskaadi, milles osalevad jällegi kinaasid, kinaaside kinaasid ja isegi kinaaside kinaaside kinaasid. Selle tulemusena muutub raku ainevahetuses osalevate ensüümide katalüüsivõime, sealhulgas süsivesikute ainevahetuse kulg. Nii näiteks kutsub insuliini seondumine oma retseptoriga maksas esile glükoosi transportervalgu taseme tõusu, kiirendab üleliias oleva glükoosi polümeriseerimist glükogeeniks, suurendab glükolüüsi ja talle järgneva tsitraaditsükli kulgu (sest tsitraaditsükli vaheühendist atsetüülkoensüüm A-st algab rasvhapete süntees ehk siis üleliigse glükoosi muundamine rasvadeks). Samal ajal surub kõhunäärme β-rakkude toodetav insuliin

maha talle vastupidise toimega glükagooni tootmise α-rakkudes.

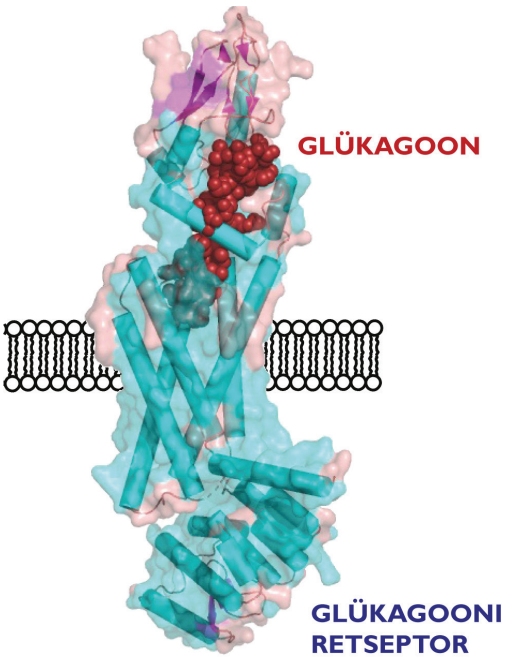
7.11.7. Glükagooni roll

Vastupidiselt insuliinile hakkab kõhunäärme α-rakkude toodetav hormoon *glükagoon* tegutsema siis, kui viimasest toidukorrast on möödas juba paar tundi ja vere glükoositase on languses. Olukord muutub kriitiliseks, sest neuronite membraanipotentsiaali hoidmisega tekib probleeme, „süda läheb pahaks".

Glükagoon käivitab varem glükogeeni kujul varutud glükoosi käikulaskmise, aga ka glükoosi lisasünteesi läbi glükogeneesiraja, näiteks aminohapetest. Nii saab maks oma varude arvel aju ja lihaskonda endiselt läbi vereringe glükoosiga toita. Glükagooni toimel kiirenevad glükogenees ja glükogeeni lagundamine glükoosiks. Samuti stimuleerib glükagoon rasvkoes triatsüülglütseroolide kujul tallele pandud rasvhapete vabastamist ja vereringe kaudu maksa suunamist.

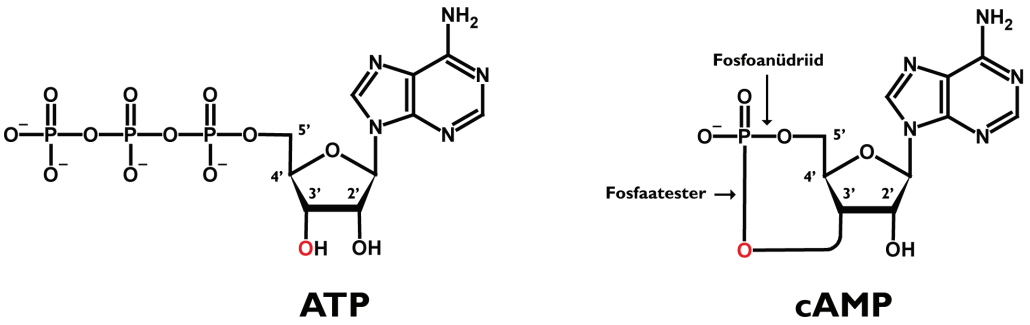
Nagu insuliin, nii ei tungi ka glükagoon otse sihtmärk-koe rakkude sisse, vaid avaldab oma toimet läbi talle spetsiifilise retseptori raku pinnal (joonis 7.56).

G-valgu-seoselised retseptorid, nagu seda on glükagooniretseptor, aktiveerivad glükagooni seondumise järel oma tsütoplasmapoolse osa kaudu G-valgu vahendusel ühe rakulistes signaaliülekanderadades väga olulise ensüümi – *adenülaadi tsüklaasi*. See ensüüm sünteesib tsüklilist AMP-d ehk cAMP-d, mis on rakusisene madalamolekulaarne signaalmolekul (joonis 7.57).



Joonis 7.56. Glükagooniretseptori struktuur kompleksis glükagooniga. Kui insuliiniretseptori puhul on tegemist proteiinikinaasiga, siis glükagooniretseptor kujutab endast nn G-valgu-seoselist retseptorit. Ka see vallandab rakusisese signaaliülekanderaja, milles on jällegi oluline koht erinevatel proteiinikinaasidel, mille aktiivsuse tulemusena muutub süsivesikute ainevahetuses osalevate ensüümide katalüüsivõime.

cAMP seondub ja aktiveerib *proteiinikinaasi A* (PKA), viimane aga muudab paljude süsivesikute ainevahetust katalüüsivate ensüümide töövõimet nende fosforüülimise teel. Näiteks viib proteiinikinaas A aktiveerimine cAMP poolt glükogeeni lagundava ensüümi *glükogeeni fosforülaasi* töövõime tõusule ja seejärel maksa varutud glükoosi paiskamisele verre.



Joonis 7.57. Tsüklilise AMP (cAMP) struktuur. cAMP on väga tähtis rakusisene signaalmolekul, mis osaleb nii süsivesikute, rasvade ja aminohapete ainevahetuse regulatsioonis kui ka rakkude kasvu ja diferentseerumist kontrollivates signaaliradades. cAMP moodustub ATP-st ensüümi *adenülaadi tsüklaas* toimel ja temas on ATP *α*-fosfaatrühm ühendatud estersideme kaudu nii riboosi 5' kui 3' hüdroksüülrühmaga.

7.12. Peatüki kokkuvõte

Kolmesüsinikulisi ehk C_3-aineid võib mingil määral pidada ainevahetuse väikseimateks „iseloomuga" ühikuteks, nendest veel väiksemad esinevad üldiselt vaid ülekantavate ehitusmaterjalide rollis. Eelmises peatükis vaadeldud fotosünteesi pimereaktsioonides oli esimeseks C_3-aineks CO_2 sidumisel tekkiv fosfoglütseerhape, mis taandati suhkru tasemele ja mille kaks molekuli seoti seejärel kokku C_6 sahhariidideks, et need siis sahharoosi, tärklise või teiste polüsahhariididena ladustada. Nendel radadel paiknesid ka fotosünteesi tähtsaimad regulaatorensüümid – fruktoos-1,6-bisfosfataas sahharoosi sünteesil ja ADP-glükoosi pürofosforülaas tärklise sünteesil.

Selles peatükis vaatlesime fotosünteesi pöördprotsessi – hingamise – sissejuhatavat faasi glükolüüsi: selle käigus lõhustatakse C_6-sahhariidid (peamiselt glükoos) C_3-ühenditeks, valmistamaks need ette lõplikuks lagundamiseks tsitraaditsüklis. See ainevahetuse osa on väärt eraldi peatükki, sest just siin toimuvad tähtsad regulatsiooniprotsessid, samuti hargnevad siit paljud sekundaarsed ainevahetusrajad.

Süsinikühendite struktuuri ümberkujundamise reaktsioonid toimuvad paardunult fosfoanhüdriidsideme moodustumise ja katkemisega, sellepärast algabki glükolüüsi rada esialgu glükoosi, seejärel fruktoosi kahekordse fosforüülimisega – fosfaatioonide paar tekitab molekulis sisepinge, toetamaks tema aldoolset lõhmumist kaheks trioosfosfaadiks. Järgnev glütseeraldehüüdfosfaadi oksüdeerumine hüdriidiooni H^- ülekandega NAD^+-le on paardunud fosfaatiooni seondumisega, kujutades endast eelmise peatüki kokkuvõttes kirjeldatud fotosünteetilise taandamisreaktsiooni täielikku pööret – välja arvatud see, et tsütosoolis toimuvas glükolüüsis on elektroni aktseptoriks $NADP^+$ asemel NAD^+. Kuna pöörduv on

ka järgnev fosfaatrühma ülekanne bisfosfoglütseraadilt ADP-le, siis kokkuvõttes on tegemist ADP substraatse fosforüülimisega ATP-ks.

Glükolüüsi huvitavaim osa on aga lõppfaas, kus defosforüülitakse trioosmonofosfaadid – tagasi ADP-le kantakse need kaks fosfaati, mis alguses „laenati" glükoosi ja fruktoosi fosforüülimiseks. Fosfoglütseerhappe redutseeritud otsas C3 süsinikul paiknev fosfoesterside on piisavalt tugev, mistõttu fosfaadi ülekanne sealt ADP-le ei ole energeetiliselt soodne. Et see siiski toimuks, liigutatakse fosfaat C2-le ja molekul viiakse C=C enoolvormi, milliseks sidemeks vaba elektronpaar tekitatakse –H- ja –OH-rühmade eemaldamisega dehüdratatsiooni teel.

Enolaasireaktsiooni on mõnikord võrreldud ujumispükste väljaväänamisega vee all – sest vesi peab eralduma 55,6 M kontsentratsiooni vastu. Teisest küljest, füüsikaliselt ei ole mingit vahet, kas väljaväänamine toimub vees või õhus, sest vedel vesi on väljaväänataval pinnal ühteviisi. Olulist rolli mängib väljaväänamiseks tehtav töö, mille teeb fosfaatrühm, kandudes ADP-le läbi ülekandepotentsiaali väga suure vahe. Niisuguse reaktsiooniahela tulemusena on C_6-ühendist glükoosist tekkinud kaks C_3-ühendit püruvaati, kõrvalsaadusena on redutseerunud kaks NAD^+ ja fosforüülitud kaks ADP-d.

Selleks, et glükolüüs saaks ainevahetusrajana pidevalt funktsioneerida, tuleb glütseeraldhüüdi dehüdrogenaasi reaktsioonis tekkinud NADH oksüdeerida ja ATP defosforüülida. Tsütosoolis vabanev ekstra-ATP on teretulnud kõigiks raku vajadusteks, seetõttu tema tarbimisega ei teki küsimusi. Küll aga võib tekkida küsimus, kuhu kanda elektronid NADH-lt. Kui hapnik on hästi kättesaadav, kandub NADH näiteks malaat-oksaalatsetaat-süstikmehhanismi kaudu mitokondrisse, kus tema elektronid kanduvad lõpuks hapnikule, aidates kaasa mitokondris toimuvale ATP sünteesile.

Hulkraksetes organismides esineb aga sageli hapniku defitsiit, mistõttu on võimalik, et glükolüüsiahel töötab kiiremini kui NADH elektronid jõuavad hapnikule kanduda. Sel juhul omandab tähtsuse ensüüm laktaadi dehüdrogenaas, mis oma nimetusele vastassuunas töötades taandab püruvaadi C2 aatomi oksüdatsiooniastmelt +2 astmele 0, oksüdeerides selleks NADH. Piimhape on glükolüüsi lõppsaaduseks olukorras, kus gükolüüs toimub kiiremini kui mitokondriaalne hingamine suudab NADH oksüdeerida – näiteks lihastes tugeva sportliku pingutuse ajal. Kuhjunud laktaadist vabanevad lihasrakud Cori tsükli abil: laktaat transporditakse vereringe kaudu maksa ja muundatakse seal glükoneogeneesi toimel tagasi glükoosiks. Pärmiseentes aga heidab püruvaadi dekarboksülaas molekulist välja kõrgesti oksüdeeritud süsniku CO_2. Järelejäänud äädikhappe aldehüüd taandub NADH toimel veelgi kõrgemale reduktsioonitasemele – etanooliks.

Eelmise peatüki lõpus märkisime, et ATP allikana ei tohiks glükolüüsi ülehinnata. Fosfaadi sidumine süsinikahelasse toimub ikkagi fotosünteesi pöördreaktsiooni teel koos varem suhkru tasemele

taandatud süsiniku oksüdeerimisega. Glükolüüsil sünteesitud ATP on sisuliselt üks nendest, mis kunagi sünteesiti kloroplastis prootonirõhu jõul. Niisugune ATP süntees ei saa olla Elu alguseks, sest eeldab suhkru olemasolu. Pealegi on glükolüüs ATP allikana äärmiselt ebatõhus. Mäletame, et fotosünteesi käigus oli ühe süsiniku sidumine paardunud kolme ATP tarbimisega. Edaspidi näeme, et mitokondriaalses hingamises on võimalik isegi viie kuni kuue ATP süntees eraldunud CO_2 kohta. Glükolüüsis tekib üks uus ATP kolme rada mööda läbivoolanud C aatomi kohta – seega on glükolüüs 15 korda viletsam viis ATP-d sünteesida, kui seda on aeroobne hingamine.

Lõpuks veel paar sõna glükolüüsi regulatsioonist. Glükolüüs valmistab ette tsitraaditsükli ühte lähteainet, püruvaati. Hingamise kiirus muutub laiades piirides, sõltuvalt kasvõi füüsilisest pingutusest, ja vastavalt peab muutuma ka püruvaadi sünteesi kiirus glükolüüsis. Järgmises peatükis näeme, et tsitraaditsükkel ei ole autoregeneratiivne, nagu seda on fotosünteesis toimiv Calvini-Bensoni ehk pentoosfosfaatide tsükkel. Püruvaadi kättesaadavuse kaudu saab tsüklit reguleerida vaid piiratult – püruvaadi vähesus võib ainult takistada mitokondriaalset hingamist. Kuid püruvaadi üleküllus ei suurenda tema tarbimise kiirust tsitraaditsüklis. Kui organism ei vaja palju ATP-d, on hingamine aeglane ja siis peab vastavale tasemele alla surutud olema ka glükolüüsi kiirus: tsitraaditsükli kiirus määrab glükolüüsi nõudluse, kui ei võta vastu glükolüüsi üleproduktsiooni. Kui glükolüüsi regulatsioonisüsteem ei suuda seda rada nõutaval määral pidurdada, muundub ülearune püruvaat piimhappeks. Niimoodi võiks piimhape lihastesse koguneda näiteks kasvõi magades – aga sellest räägime veelkord järgmise peatüki lõpus.

Üleminek trioosfosfaatide ja heksoosbisfosfaadi vahel oli võtmetähtsusega regulaatoriks juba fotosünteesis, kus tsütosoolset fruktoos-1,6-bisfosfataasi allosteeriliselt aktiveeriti fruktoos-2,6-bisfosfaadi kaudu, kui trioosfosfaadid liigselt kogunesid. Glükolüüsis esineb fruktoos-6-bisfosfataasi asemel ATP-seoseline ensüüm fosfofruktokinaas, kuid huvitaval kombel on fosfofruktokinaasi ja fruktoos-1,6-bisfosfataasi aktiivsus fruktoos-2,6-bisfosfaadi abil funktsioneeriva süsteemi abil paralleelselt reguleeritud niimoodi, et glükolüüsi ja glükoneogeneesi suunad võivad suhteliselt lihtsalt vahetuda, ilma et tekiks aktiivset tühitsüklit (*futile cycle*, tekib siis, kui kinaasi ja fosfataasi ensüümid saavad korraga töötada, sünteesides fruktoosbisfosfaati ja samal ajal hüdrolüüsides sellelt fosfaati).

Nii peene tööga saab hakkama ensüümide allosteeriline regulatsioonimehhanism. Allosteeriliselt reguleeritavatel ensüümidel on lisaks reaktsiooni substraati siduvale taskule veel üks või mitu taskut sidumaks regulaator-ligande. Ensüüm on seda tugevama kontrolli all, mida rohkemad regulaatortaskud regulaator-ligandi sisaldavad. Lihtsaimal juhul, kui substraat täidab ka aktivaatori rolli, on lihtne mõista, et substraadi kontsentratsiooniga koos kasvab ka ensüümi

aktiivsus, tekitades sigmoidaalse kineetilise kõvera. Keerukamad on juhud, kus regulaatoraine kontsentratsioon on substraadist sõltuv metaboolse raja kaudu, mis ise on omakorda allosteeriliselt reguleeritud – ja ka need regulaatorid on omakorda reguleeritud… Aga kõik need regulatsioonitasandid toimivad siiski ühes rakus, kus regulaatormolekulid difundeeruvad oma sünteesi metaboolselt rajalt sihtensüümi regulaatortaskusse.

Olukord läheb keerulisemaks hulkrakses organismis, kus regulatsiooni signaalaineid kannab edasi vereringe. Et see teeb regulatsiooni aeglasemaks, on paratamatu, kuid probleemiks on, kuidas regulaatorained saaksid sihtraku membraani läbida. Tõime näiteks vere glükoositaseme insuliinil põhineva regulatsioonisüsteemi, milles rakumembraani läbimist väldib membraanis paiknev signaali muundav retseptor: insuliin seondub retseptoriga raku välispinnal, tsütosoolipoolel aga aktiveerub teine, proteiinikinaasidel põhinev signaalikaskaad.

Kui keegi heitis meelt, püüdes sõna-sõnalt jälgida meie kirjeldust, kuidas aktivatsioonid ja inhibitsioonid regulatsioonikaskaadis edasi kanduvad, siis ärgem siiski kurvastagem. Tähtis on, et saime üldise ettekujutuse Elu regulatsioonisüsteemide olemusest. Elu on nii keeruline, et elav olend ehk ei suudagi seda lõpuni mõista.

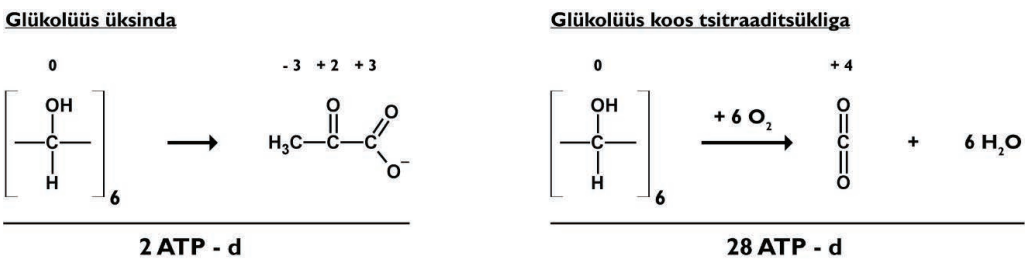
8. TSITRAADITSÜKKEL

Selle peatüki valmimisele aitas kaasa Kalle Kipper

Kirjeldamaks hingamist, esitasime selle esialgu kokkuvõtlikult fotosünteesi pöördena (võrrand 7.1). Olles tutvunud glükolüüsiga, teame, et see arusaam on õige vaid osaliselt. Kuigi nii elektronide algallikas fotosünteesis kui ka lõppsaadus hingamises on vesi, on fotosüntees biokeemiliselt pigem glükolüüsi pööre – glükoneogenees – ja sedagi vaid mööndustega. Fotosünteesi biokeemiliste reaktsioonide lähteaineks võib pidada 3-fosfoglütseerhapet kui RuBP karboksüülimise saadust, mis aga on glükolüüsi- ja glükoneogeneesiradades fosfaatrühma kandev vaheprodukt. Kasutades valgusenergia abiga sünteesitud ATP ja NADPH üleküllust, viiakse PGA-kinaasi ja GAP-dehüdrogenaasi reaktsioonide tasakaal trioosfosfaate ja nendest heksoosfosfaate tekitavasse suunda. Fotosünteesi kui glükoneogeneesisuunalise raja kasutegur ATP ja NADPH kasutamise suhtes on kõrge – üks 3C ühend taandatakse ühe ATP ja NADPH kulul, vastavuses sellega, et glükolüüsis seesama kasutegur on üks ATP ja NADH trioosfosfaati oksüdeerides. Samal ajal aga kulub ühe seotud CO_2 kohta fotosünteesis 2NADPH ja 3ATP. Erinevus tuleb sellest, et vastseotud CO_2 taandamine jaotub kahe PGA vahel, viiesüsinikulise CO_2 aktseptori taastootmine nõuab lisaks veel ühe ATP.

Fotosünteesi alustamiseks vajalik 3-PGA olemasolu tähendab, et fotosüntees ja glükolüüs moodustavad taimerakus lahutamatu terviku. Ometi jääb nendest kahest väheks, et rakku ja taime kui tervikut üles ehitada. Bioloogilise energiaringe skeem (joonis 7.1) näitas, kui tähtis on hingamises ühe CO_2 eraldumise kohta sünteesitud ATP hulk. Organismid, kelle ATP süntees on väheefektiivne, peavad oma keha ülesehitamiseks kasutama ära mitu korda rohkem toitaineid kui on nende keha kaal. Seda võivad endale lubada vaid parasiitliku eluviisiga organismid. Taimede puhul tähendaks see, et nende elu jooksul assimileeritud CO_2 hulk peaks mitu korda ületama taimsesse struktuuri seotud C hulga. Näiteks pärmiseentes kääritatud suhkru hulk ületab mitmekordselt sellest tekkinud veinipärmi massi.

See kõik tähendab veelkordset rõhutamist, et anaeroobne käärimine võis ehk küll olla ATP allikaks niisugustes algsetes eluvormides, kelle energiaallikas oli mingi kõrgelt taandatud süsinikühend, kuid see ei saanud olla jätkusuutlik keerukamate eluvormide evolutsioonis. Nende tekkimiseks tuli välja arendada ainevahetus, milles ühe C oksüdeerimisel CO_2 tasemele kindlustatakse rohkem kui ühe ATP süntees. Seesugune ongi tsitraaditsükkel koos elektronide ülekandeahelaga hapniku molekulile – tsükkel, milles iga sisenenud C aatom oksüdeeritakse lõpuni, viies tema oksüdatsiooniastme +4-ni nagu see on CO_2 molekulis (joonis 8.1). Tsitraaditsükli avastas Suurbritannia biokeemik Sir Hans Adolf Krebs (1900–1981, Nobeli auhind 1953), mistõttu seda kutsutakse ka Krebsi tsükliks.

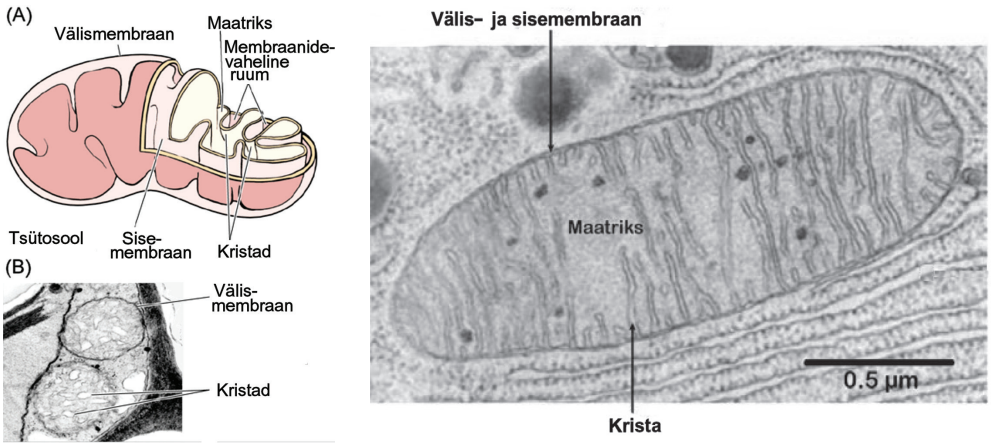


Joonis 8.1. Glükoosi lagundamine glükolüüsirajas annab puhaskasumiks 2 ATP-d, glükoosi täielik lagundamine CO_2-ks glükolüüsi ja tsitraaditsükli koostöös aga tervelt 28 molekuli ATP-d. Täieliku oksüdatsiooni käigus liitub iga glükoosi süsinikuaatomiga üks hapnikuaatom lisaks juba glükoosis endas olevale hapnikuaatomile.

8.1. Tsitraaditsükkel toimub mitokondris

Oksüdatsiooniprotsessis eraldunud elektronid saadetakse hapnikule läbi ülekandeahela, milles elektronide voog piki membraani ühelt kandjalt teisele on paardunud prootonite vooga läbi membraani. Prootonid saavad vanasse asukohta tagasi tulla, läbides membraani ATP süntaasi kaudu – niisamuti, nagu see toimub fotosünteesis. See, et kasutasime sõna „membraan", tähendab, et tsitraaditsükkel ei toimu tsütoplasmas, vaid erilises membraaniga ümbritsetud organellis – mitokondris.

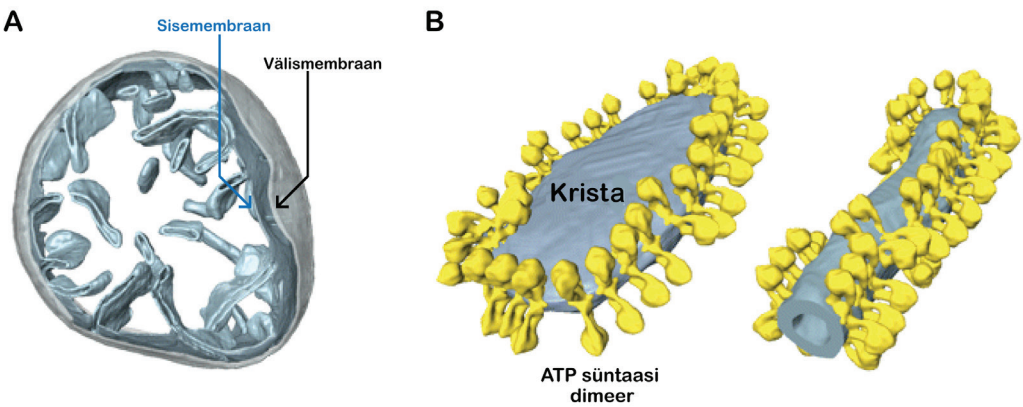
Mitokondrid kujutavad endast 0,5–1 µm läbimõõdu ja kuni 7 µm pikkusega bakterisarnaseid organelle, nende arv loomses rakus võib ulatuda sadadeni (joonis 8.2). Mitokondrite arv rakus on dünaamiline, sest nad pidevalt poolduvad, aga ka liituvad omavahel. Mitokondrite funktsiooni seisukohalt on tähtsad nende kaks membraani – *sisemembraan* ja *välismembraan*, mis erinevad teineteisest nii keemilise koostise kui ka funktsiooni poolest. Sisemembraaniga ümbritsetud ruumiosa nimetatakse *maatriksiks*. Välismembraan sarnaneb endoplasmavõrgustiku membraaniga ja on viimasega tihedas kontaktis. See membraan sisaldab poriine,



Joonis 8.2. Mitokonder on rakus bakterisarnane topeltmembraaniga ümbritsetud organell. Mitokondri siseosa nimetatakse *maatriksiks* ja tugevasti voltunud sisemine membraan moodustab voltide vahel *kristad*.

mis võimaldavad väikestel, alla 10 kDa molekulmassiga ühenditel teda kergesti läbida.

Erinevalt enam-vähem siledast välismembraanist on mitokondri sisemembraanile omased ohtrad sissesopistused ehk *kristad*, mis liigendavad maatriksi ruumi. Tänu kristadele ületab sisemembraani pindala välismembraani oma ligi viieteistkordselt. Nende sopistuste struktuur ja arv on aga üsna muutlik, sõltudes raku energeetilisest seisundist ja respiratoorsest aktiivsusest, näiteks alamates organismides nende arv kaha-



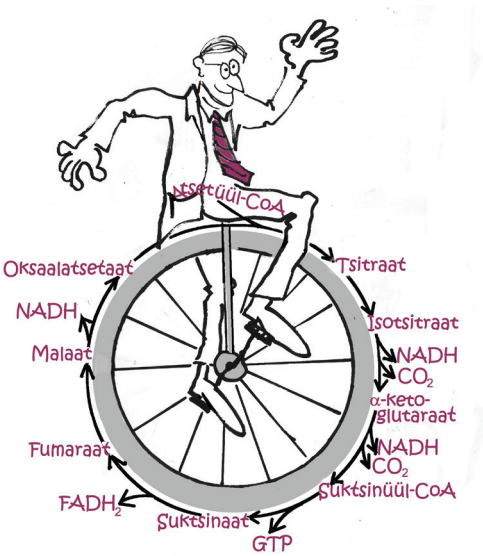
Joonis. 8.3. Mitokondri lõige elektronmikroskoobis (A) ja ettekujutus ATP süntaaside rivist krista servadel.

neb organismi vananedes. Kristadel on keskne koht raku energeetikas, sest just voltunud sisemembraanis paikneb valdav osa mitokondriaalse elektronitranspordiahela komponentidest. Kristade otstes aga paiknevad ATP süntaasi dimeeride pikad read, mis võivadki olla sissesopistumise füüsikaliseks põhjuseks (joonis 8.3). Kristades olevat ruumi ühendavad mitokondri *membraanidevahelise ruumiga* suhteliselt väikesed (20–30 nanomeetrit) liidesed, mille kaudu ilmselt toimub adeniinnukleotiidide ATP ja ADP ning teiste ioonide liikumine mitokondri maatriksi ja tsütoplasma vahel.

Erinevalt metaboliitidele ja ioonidele kergesti läbitavast välismembraanist on mitokondri sisemembraan väga valiv, milliseid aineid ta läbi laseb – seda määravad ühendispetsiifilised transportervalgud. Selliste näiteks võib tuua adeniinnukleotiidi translokaasi, mis katalüüsib ADP transporti mitokondri maatriksisse ja sünteesitud ATP väljumist tsütoplasmasse. Kogu transmembraanset liiklust arvestades pole imestada, et kaalu järgi moodustavad valgud sisemembraanist 75%, aga välismembraanis on see suhe umbes 50%.

8.2. Tsitraaditsükli üldskeem

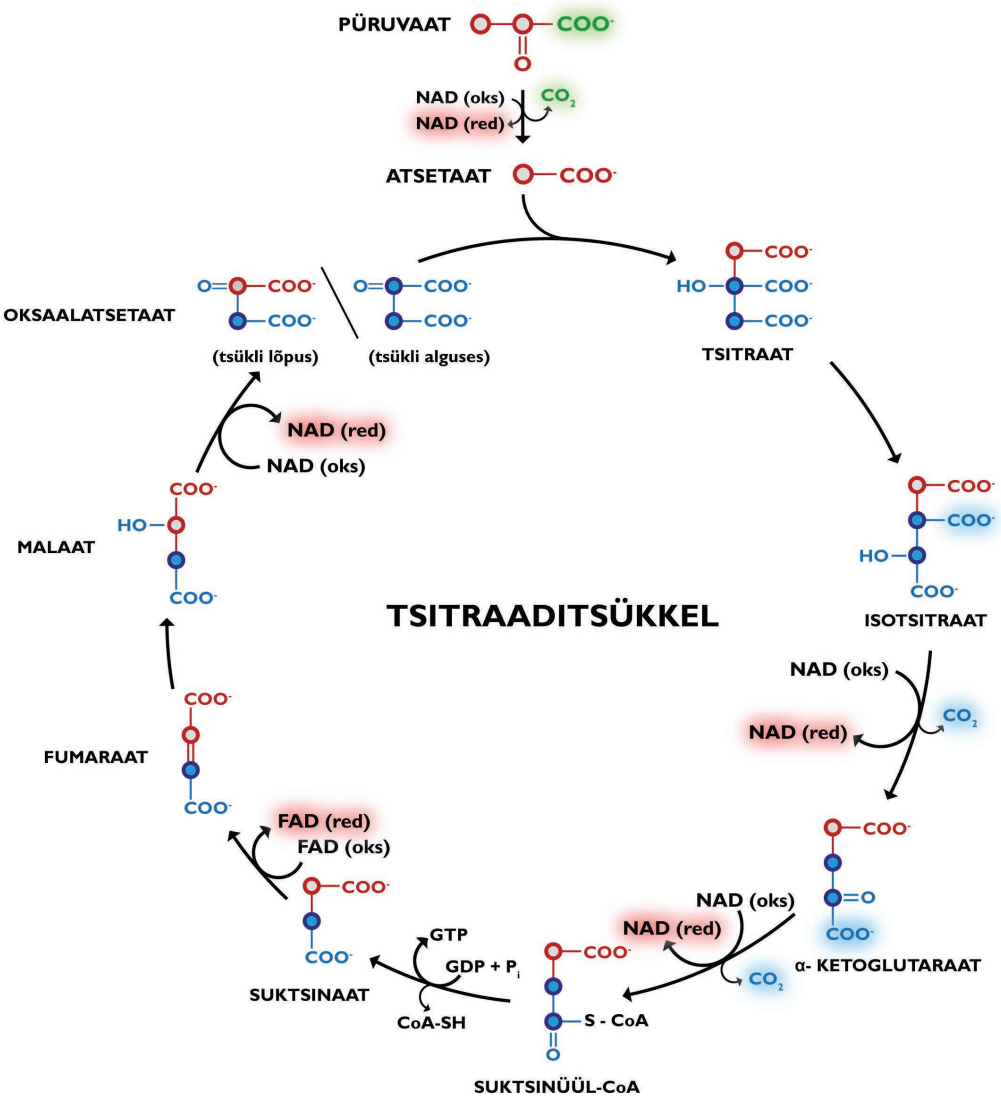
Nagu öeldud, toimuvad kõik tsitraaditsükli reaktsioonid mitokondri maatriksis. Glükolüüsi ja tsitraaditsükli erinev lokalisatsioon rakus võimaldab nende ainevahetusradasid eraldi reguleerida; samuti tagab tsitraaditsükli kulgemine mitokondris tema tiheda ja koordineeritud ühenduse mitokondri sisemembraanis kulgeva elektronitranspordiahelaga. Tsitraaditsükkel koosneb üheksast järjestikusest reaktsioonist, millest igaühte katalüüsib kindel ensüüm.



Sir Hans Adolf Krebs.

Tsüklit moodustavale reaktsioonijadale eelneb aga püruvaadi sisseviimine mitokondrisse koos selle karboksüülrühma süsiniku oksüdeerimisega süsihappegaasiks. See on tsitraaditsüklit sissejuhatav keeruka mehhanismiga reaktsioon, mille kiirus paljuski määrab hingamise üldise kiiruse. Selle reaktsiooni saadusena siseneb tsüklisse mitte enam kolme-, vaid juba kahesüsinikuline ühend *atsetaat* (joonis 8.4).

Tsitraaditsüklis toimub süsivesikute ja rasvhapete lagundamise tulemusena saadud a*tsetaadi* liitumine neljaüsinikulise



Joonis 8.4. Tsitraaditsükli üldskeem. Tsükli vaheühendite keemilist struktuuri pole ülevaatlikkuse huvides näidatud, keskendudes süsinikuaatomite arvule vaheühendites. Näitamata on ka tsitraadi ja isotsitraadi vahel esinev *cis*-akonitaat. Punasega on tähistatud atsetaadist pärit C-aatomid, sinisega tsükli eelmisest ringist tulnud oksaalatsetaadi C-aatomid. Tsükli esimeses ringis eralduvad CO_2 kujul just oksaalatsetaadist pärit süsinikuaatomid, äsjasisenenud atsetaadi süsinikud oksüdeeritakse CO_2-ks alles järgmistes ringides.

aktseptori *oksaalatsetaadiga*, selle kahe süsiniku oksüdeerimine süsihappegaasiks järgnevas kahes reaktsioonis ning oksaalatsetaadi taastekitamine tsükli viimastes astmetes. Tsüklis toimub neli kaheelektronilist oksüdeerimisreaktsiooni, kusjuures kolmes neist kantakse elektronid üle NAD^+-le, ühes aga redutseeritakse elektronikandjat FAD. Redutseeritud kandjatelt elektrone hapnikule üle viies toodab hingamise elektronitranspordihahel selle energia arvel ATP-d. Tsüklis toimub siiski ka substraatne fosforüülimine – nimelt vaheühendi suktsinüül-CoA muundumisel suktsinaadiks.

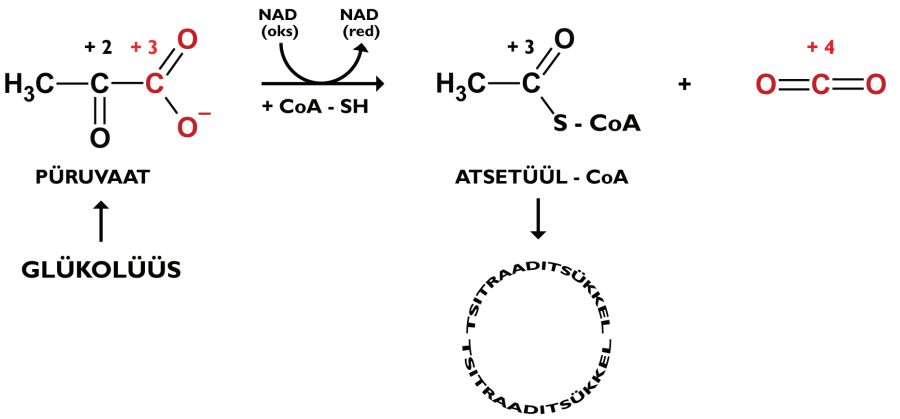
Üldskeemilt on näha, et tsükli ühe ringi jooksul toimub kaks dekarboksüülimisreaktsiooni, millest väljuvad kaks C aatomit CO_2 kujul. Võiks arvata, et kolme ringi jooksul peaksid olema väljunud kõik kuus aatomit – neli oksaalatsetaadist pluss kaks atsetaadist –, nii et süsinikskelett peaks olema täielikult välja vahetunud. Vaheainete süsinikskelett seguneb aga keerukamal viisil, nii et esimesel ringil väljuvad kaks C-d oksaalatsetaadist, teisel ringil üks C oksaalatsetaadist ja üks atsetaadist, kolmandal ringil üks C oksaalatsetaadist ja üks juba uuest, teisel ringil sisenenud atsetaadist. Alles neljandal ringil väljub teine C esimesena sisenenud atsetaadist. Seega tsitraaditsükli käigus rändavad atsetaadi kaks süsinikuaatomit üsna keerulisel moel tsükli vaheühendite sees ringi.

8.3. Tsitraaditsükli ettevalmistav faas – atsetüülkoensüümi A moodustumine

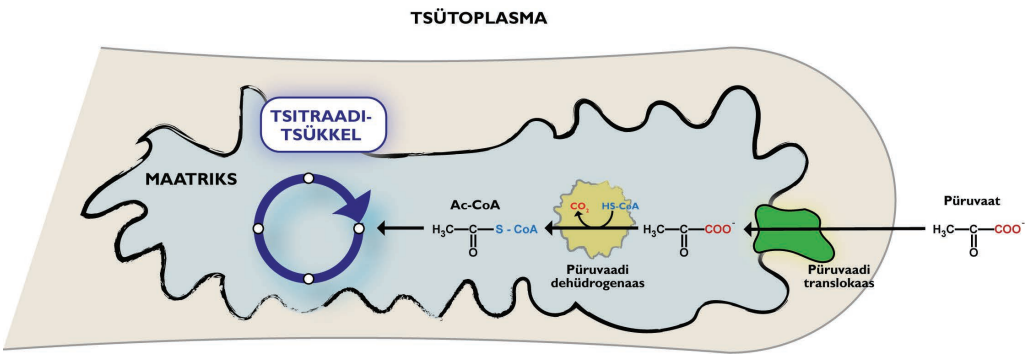
8.3.1. Karboksüülrühm eemaldatakse püruvaadilt enne tsitraaditsüklit

Kuigi siiani oleme detailselt vaadanud vaid süsivesikute lagundamisrada glükolüüsil, suubuvad tsitraaditsüklisse ka näiteks rasvhapete ja mitme aminohappe lagundamisrajad, mille lõppsaaduseks on *atsetaat* CH_3COO^- – mis ongi tsitraaditsükli tegelik substraat. Et süsivesikute lagundamine glükolüüsirajas lõppes kolmesüsinikulise ühendi püruvaadiga, siis on glükolüüsiraja ühendamiseks tsitraaditsükliga vajalik vaheetapp – püruvaadi oksüdatiivne dekarboksüülimine atsetaadiks (joonis 8.5).

Kuna glükolüüs kulgeb tsüosoolis, tsitraaditsükkel aga mitokondris, siis selleks, et temalt karboksüülrühma eemaldada, tuleb püruvaat kõigepealt tsütosoolist mitokondri maatriksisse transportida (joonis 8.6). Kui mitokondri välismembraani läbib püruvaat passiivse difusiooni teel, siis läbi sisemembraani transpordib teda spetsiaalne transportvalk – *püruvaadi translokaas*. See valk paikneb sisemembraanis ja koos püruvaadiga transpordib maatriksisse ka prootoneid, käitudes seega sümporterina.



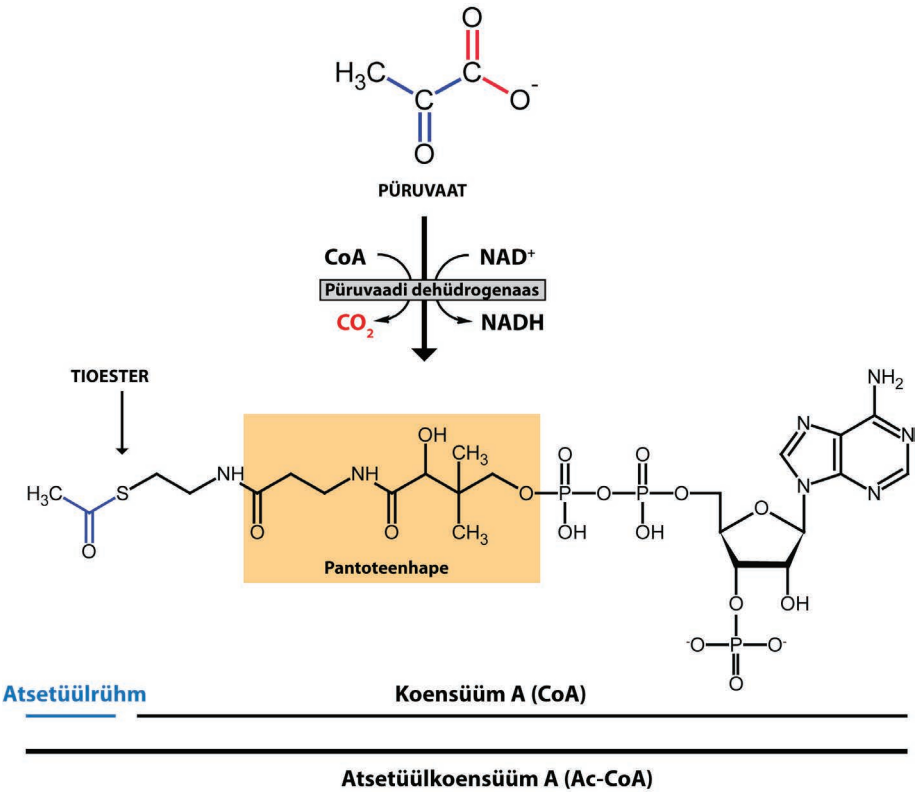
Joonis 8.5. Atsetüül-CoA teke püruvaadist. Mitokondri maatriksis kulgevas oksüdatsioonireaktsioonis eemaldatakse karboksüülrühm püruvaadist CO_2 kujul. Allesjäänud kahesüsinikuline ühend atsetaat on nüüd atsetüül-CoA kujul valmis sisenema tsitraaditsüklisse.



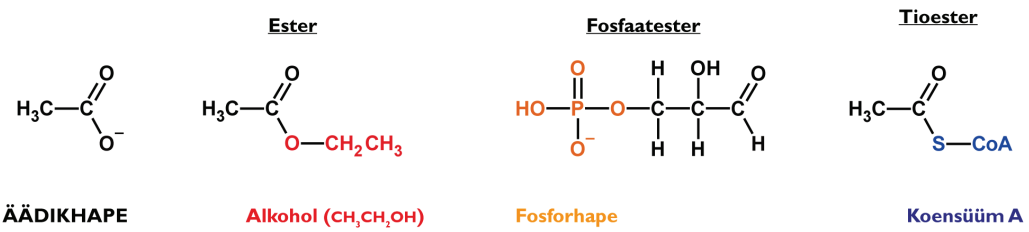
Joonis 8.6. Püruvaadi muundumine atsetaadiks toimub mitokondri maatriksis. Püruvaadi transporti mitokondrisse vahendab mitokondri sisemembraanis paiknev transportvalk *püruvaadi translokaas*.

8.3.2. Karboksüülrühma eemaldamises osaleb koensüüm A

Mitokondri maatriksisse sisenenud püruvaat loovutab mitmeetapilises ensüümkatalüüsitud reaktsioonijadas oma karboksüülrühma CO_2 kujul, püruvaadist järele jäänud kahesüsinikuline osa oksüdeeritakse atsetaadiks. Viimane aga vabal kujul ei esinegi, vaid moodustab juba oksüdeerimise ajal *tioestri* koensüüm A ehk CoA-ga, mis on vitamiini B_5 derivaat (joonis 8.7).



Joonis 8.7. Püruvaadi oksüdatiivne dekarboksüülimine atsetüül-CoA-ks. Reaktsiooni käigus eemaldatakse püruvaadilt karboksüülrühm (–COOH) süsinikdioksiidi CO_2 kujul ja tekib äädikhape, mis reageerib CoA-ga, moodustades Ac-CoA. Tioestersideme tõttu on Ac-CoA sideme energiatase kõrge – tegemist on makroergilise ühendiga. Samal ajal redutseeritakse NAD^+ NADH-ks. Kogu reaktsiooni katalüüsib mitmekümnest alaüksusest koosnev valkude kompleks *püruvaadi dehüdrogenaas*.

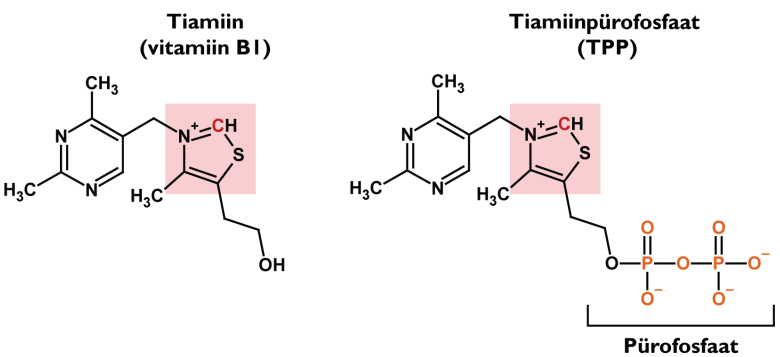


Joonis 8.8. Eri tüüpi estrid. Olenevalt karboksüülrühmaga seotud molekuli tüübist räägitakse vastavalt kas lihtsalt estrist (alkohol on seotud karboksüülrühmaga), fosfaatestrist (alkohol on seotud fosforhappega) või tioestrist (karbonüülrühm on seotud tiool- ehk –S– aatomi kaudu).

Estreid on mitut tüüpi (joonis 8.8). Tioesterside atsetüülrühma ja koensüümi A vahel on makroergiline – tema hüdrolüüsil vabaneb 31,4 kJ mol^{-1} energiat (võrdluseks meenutagem, et ATP hüdrolüüsil ADP-ks ja anorgaaniliseks fosfaadiks P_i vabanev energia on 30,5 kJ mol^{-1}). Ac-CoA makroergilisuse põhjuseks on resonants: pärast tioestersideme lagunemist tekkinud atsetaadimolekuli karboksüülrühmal on võimalik olla kahes erinevas resonantsvormis, mistõttu on vaba atsetaadi energiatase palju madalam kui atsetaadil Ac-CoA koosseisus. Seepärast eraldub Ac-CoA lagunemisel palju energiat.

8.3.3. Karboksüülrühma eemaldamine on keeruline reaktsioon

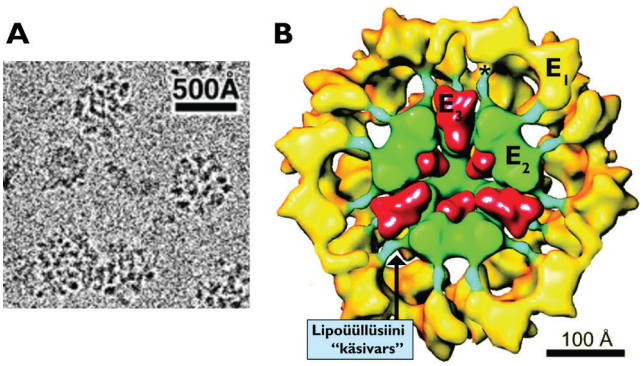
Püruvaadilt pärit elektronide arvel kõigepealt redutseeritakse elektronikandja NAD^+ NADH-ks – seda tehakse *püruvaadi dehüdrogenaasi* koosseisu kuuluvate vahekandjate lipoehappe ja FAD vahendusel. Edasise dekarboksüülimisreaktsiooni käigus satub püruvaat esmalt kovalentsesse sidemesse vitamiini B_1 derivaadi *tiamiinpürofosfaadiga* (TPP) – vaheühend TPP-ga aitabki karboksüülrühmal püruvaadi küljest eralduda (joonis 8.9).



Joonis 8.9. Tiamiini ehk vitamiini B1 ja tiamiinpürofosfaadi (TPP) keemiline struktuur. TPP on kofaktor, mis aitab püruvaadi dehüdrogenaasil püruvaadi küljest karboksüülrühma eemaldada. Selles reaktsioonis vahetult osalev TPP osa (tiasoolring) on joonisel ümbritsetud roosa kastiga.

Püruvaadi oksüdatiivne dekarboksüülimine Ac-CoA-ks ja CO_2-ks on mitmeetapiline protsess, mida katalüüsib mitmekümnest valgumolekulist koosnev *püruvaadi dehüdrogenaasi kompleks*. Näiteks imetajates on see ligi 50 nm läbimõõduga multiensüümkompleks (joonis 8.10), mille osad katalüüsivad erinevaid etappe püruvaadi muundumisel atsetüülkoensüümiks A.

Reaktsiooni käigus osalevad vaheühendid kanaliseeritakse dehüdrogenaasi ensüümkompleksi eri osade vahel ilma ensüümilt lahkumata (ingl *substrate channeling*). Osareaktsioone katalüüsivad kolm erinevat valgulist alaüksust:

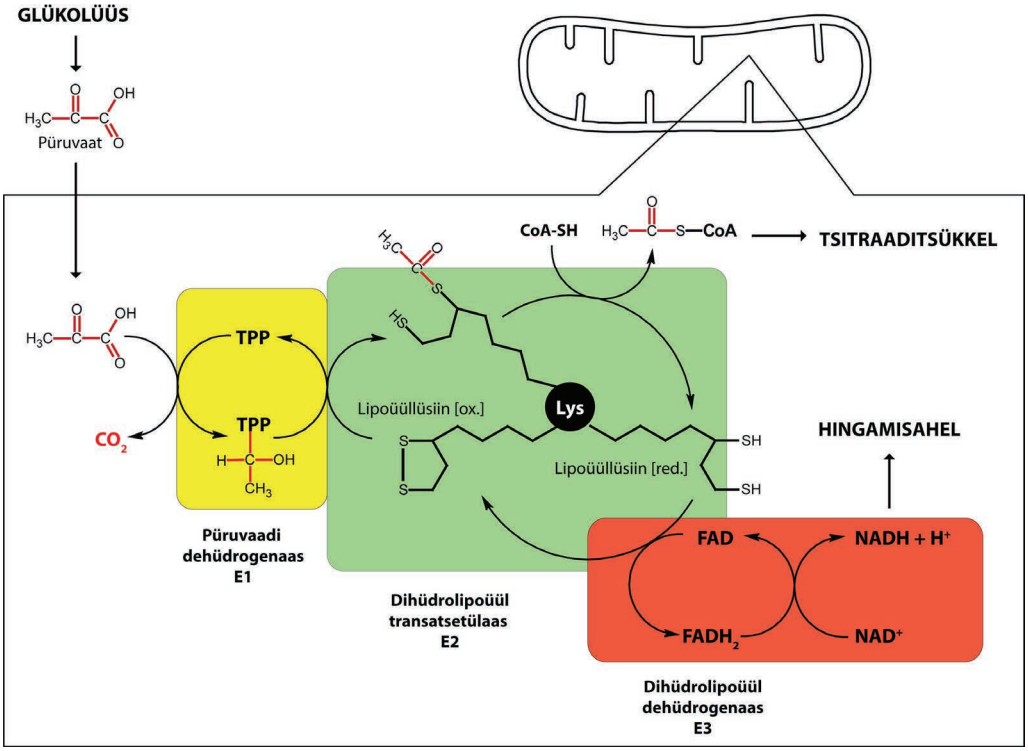


Joonis 8.10. Härja (*Bos taurus*) neerust pärit püruvaadi dehüdrogenaasi kompleksi (holoensüümi) ruumiline ülesehitus. Paneel A kujutab elektronmikrofotosid püruvaadi dehüdrogenaasi kompleksist, paneelil B on 162 elektronmikrofoto põhjal rekonstrueeritud mudel. Tervikkompleksis ümbritsevad 22 E_1 tetrameeri (kollased) tuuma, mis on moodustunud 60 E_2 monomeerist (rohelised). Kompleksi E_1 osas (püruvaadi dehüdrogenaas) toimub püruvaadi oksüdatiivne dekarboksüülimine. *Lipoüüllüsiini* küljes liigub atsetüülrühm kompleksi E_2 osasse, mis katalüüsib atsetüülrühma ülekannet koensüümile A. Kuuest E_3 dimeerist koosnevas osas (*dihüdrolipoüüldehüdrogenaas*, punane) toimub lipoüüllüsiini oksüdeeritud vormi regenereerimine FAD ja NAD^+ abil. Püruvaadi dehüdrogenaasi osareaktsioonide ülevaatlik skeem on esitatud joonisel 8.11.

püruvaadi dehüdrogenaas (see alaüksus on andnud nime kogu kompleksile) ehk komponent E1, *dihüdrolipoüültransatsetülaas* ehk komponent E2 ja *dihüdrolipoüüldehüdrogenaas* ehk komponent E3 (joonis 8.11). Igaüks neist on kompleksis esindatud paarikümne koopiana. Lisaks valgulistele alaüksustele sisaldab püruvaadi dehüdrogenaas ka viit kofaktorit: tiamiinpürofosfaati, flaviinadeniindinukleotiidi (FAD), koensüümi A (CoA), nikotiinamiid-adeniindinukleotiidi (NAD) ja α-lipoehapet.

Vaheühendite *kanaliseerimine* multiensüümkompleksi erinevate alaüksuste vahel ei piirdu püruvaadi dehüdrogenaasi kompleksiga. On andmeid, et ka mõned tsitraaditsükli ensüümid (malaadi dehüdrogenaas, tsitraadi süntaas, akonitaas) ja puriinide biosünteesiraja ensüümid moodustavad sarnaseid superkomplekse, kus raja vaheühendid ilma rakukeskkonda läbimata ühelt ensüümilt teisele edasi antakse. Miks selline substraatide kanaliseerimine rakule kasulik on, selle kohta on välja käidud erinevaid oletusi. Üks võimalus on, et nii välditakse ainevahetusraja toksiliste või vesikeskkonnas ebapüsivate metaboliitide eksponeerimist ümbritsevale rakukeskkonnale.

Kindlasti kõlab loogilisena ka oletus, mille kohaselt substraatide kanaliseerimine võimaldab rakul tõhusamalt kontrollida metaboliitide jaotumist erinevate ainevahetusradade vahel. Oleme ju näinud, et ainevahetusrajad ei eksisteeri üksteisest isoleeritult, vaid jagavad omavahel ühiseid vaheühendeid. Substraatide kana-



Joonis 8.11. Ülevaade püruvaadi dehüdrogenaasi kompleksis kulgevatest reaktsioonidest. Erinevad ensüümkomponendid on tähistatud eri värvidega joonise 8.10B värviskeemi järgi. Näidatud on kompleksiga seotud kofaktorid ja nende roll atsetüülkoensüümi A moodustumisel. Pangem tähele, et pärast karboksüülrühma eraldumist püruvaadist järele jäänud molekuli oksüdeerib kõigepealt lipoüüllüsiin, mille siis omakorda oksüdeerivad FAD ja NAD^+. Kõik reaktsiooni vaheühendid jäävad ensüümiga seotuks ilma kompleksist dissotsieerumata. Sellise kanaliseerimise teel hoitakse vaheühendite kontsentratsioon kompleksis kõrge, saavutades reaktsiooni suure kiiruse.

liseerimine võib olla võimalus, kuidas vajaduse korral suurendada reaktsioonivoogu läbi ühe ainevahetusraja, vältides ühiste metaboliitide ärakulutamist mõne konkureeriva ainevahetusraja poolt. Inglise taimefüsioloog Lee Sweetlove koos kaastöölistega on näidanud, et harilikus müürloogas (*Arabidopsis thaliana*) ja kartuli (*Solanum tuberosum)* mugulates kogunevad glükolüüsiraja ensüümid kiire hingamise ajal otse mitokondri välismembraanile, tagades nii püruvaadi tõhusama „ettesöötmise“ mitokondri maatriksis kulgevasse tsitraaditsüklisse.

Metaboliitide kanaliseerimine multiensüümkompleksi sees lühendab metaboliidi ainevahetusraja ühelt ensüümilt teisele difundeerumise aega ja kiirendab seeläbi ensüümreaktsioone. Tuleb aga märkida, et sellele hüpoteesile on ka vastuväiteid. On iseenesest tõsi, et metaboliidi lokaliseerimine väiksemasse

ruumiosasse vähendab tema difundeerumise aega, kuid põhiküsimus on siin selles, kas metaboliidi difusioon rakus üldse piirab ainevahetusensüümide katalüüsitud reaktsioonide kiirust? Arvutused on näidanud, et suurema osa ainevahetusensüümide töökiirust ei piira mitte metaboliidi difundeerumiseks kuluv aeg, vaid ensüümi ja substraadi kokkupuutele järgneva keemilise reaktsiooni kiirus reaktsioonitaskus. Samas aga on ka osutatud, et makromolekulidega tihedalt täis pakitud rakukeskkonnas võib metaboliitide difusiooni kiirus olla tunduvalt väiksem vastavast kiirusest lahjas katseklaasikeskkonnas, mis arvutustel aluseks võeti. Võimalik, et kanaliseerimise roll on olulisem nende ensüümide puhul, mille kontsentratsioon rakus on madal ja ensüümimolekulide vaheline kaugus seega suurem.



Hiiglaslik multiensüümkompleks.

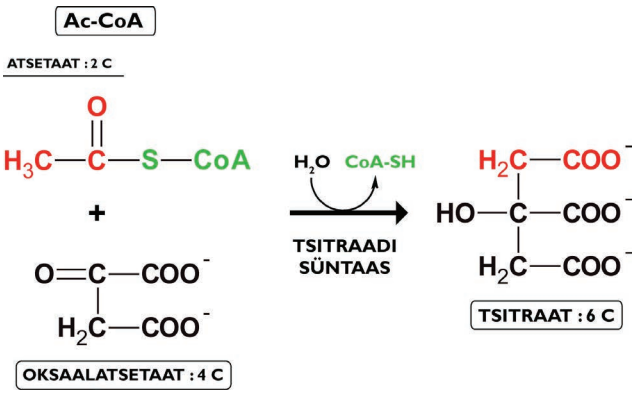
8.4. Tsitraaditsükli reaktsioonid

8.4.1. Reaktsioon 1: tsitraadi moodustumine

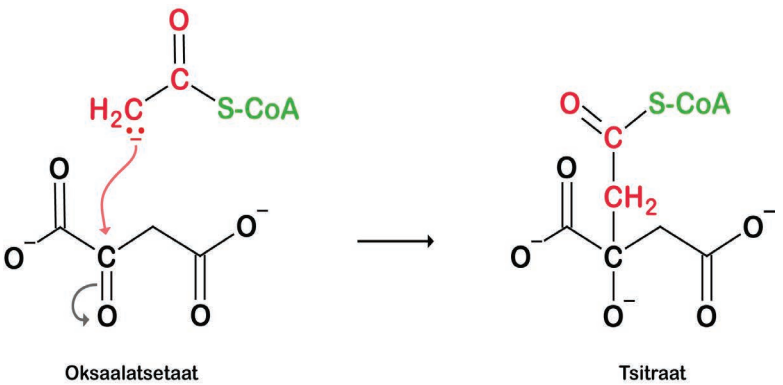
Tsitraaditsükkel algab 4-süsinikulise orgaanilise happe *oksaalatsetaadi* ja *atsetüül*-CoA juurde seotud äädikhappe kondenseerumisega 6-süsinikuliseks sidrunhappe ehk *tsitraadi* molekuliks (joonis 8.12). Sealjuures vabaneb atsetaadi karboksüülrühma küljest CoA, et osaleda järgmises sarnases reaktsioonis. Orgaanilises keemias Saksa keemiku Rainer Ludwig Claiseni (1851–1930) auks nimetatud *Claiseni kondensatsiooni* nime all tuntud ühinemisreaktsiooni atsetüülrühma ja oksaalatsetaadi vahel katalüüsib kahest alaüksusest koosnev ensüüm *tsitraadi süntaas*. Kondensatsioonireaktsioonis moodustunud kuuesüsinikulise *α*-ketohappe *tsitraadi* järgi on nime saanud kogu tsükkel.

Selles kondensatsioonireaktsioonis moodustub kovalentne side atsetaadi *metüülrühma* CH_3-süsiniku ja oksaalatsetaadi *ketorühma* süsiniku vahel nukleofiilses asendusreaktsioonis (joonis 8.13).

Seejuures käitub nukleofiilina atsetaadi metüülrühma süsinikuaatom, mis ühe prootoni eemaldamise järel tsitraadi süntaasi asparagiinhappe jäägi poolt atakeerib oksaalatsetaadi ketorühma süsinikku (joonis 8.14). Kuigi metüülrühm iseenesest loovutab prootoni väga vastumeelselt, soodustab atsetaadis seda protsessi metüülrühma kõrval olev karbonüülrühm, mis võimaldab prootoni loovutamise järel metüülrühmale jää-



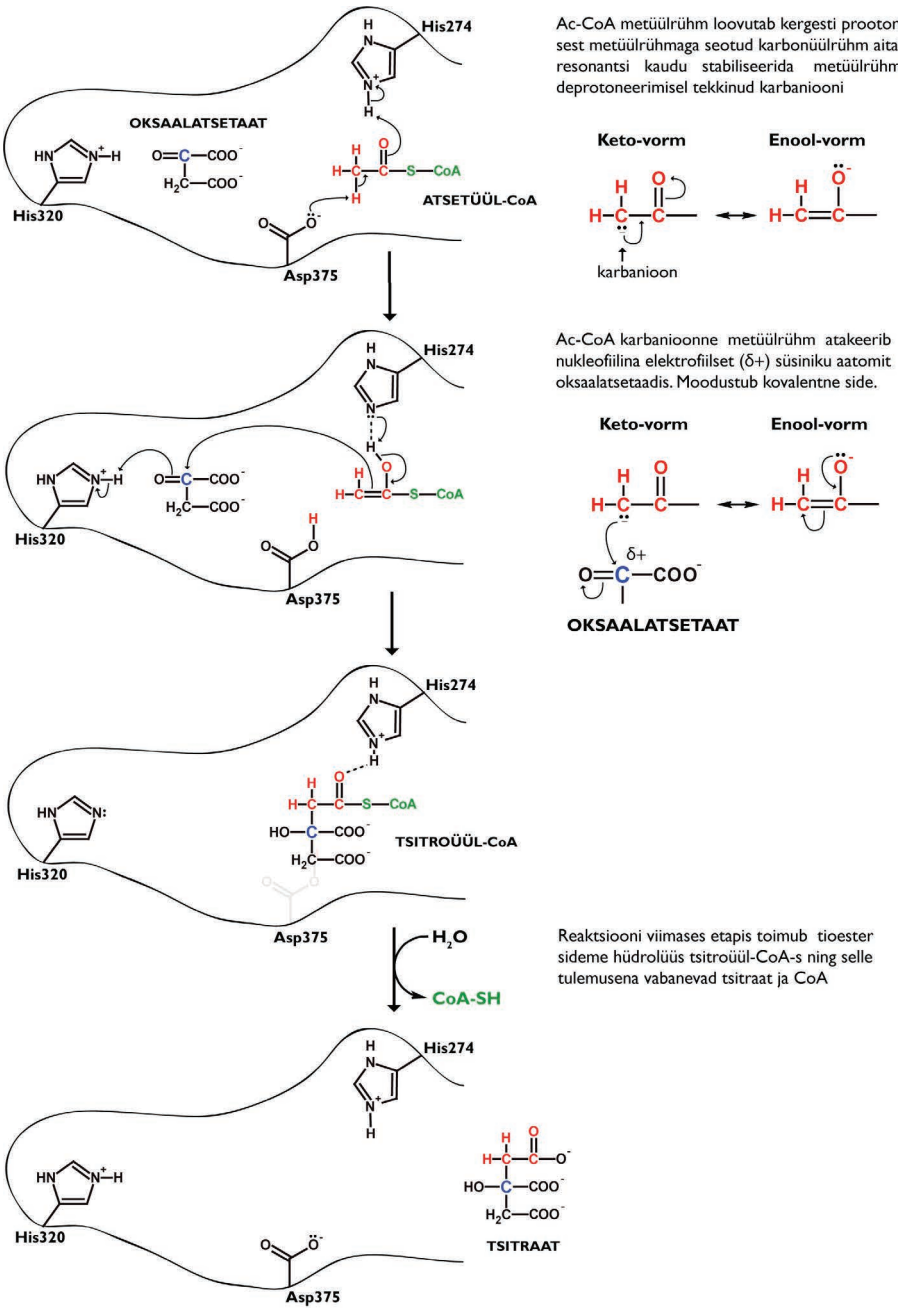
Joonis 8.12. Tsitraaditsükli esimene reaktsioon, atsetüülkoensüümi A (Ac-CoA) kondenseerumine oksaalatsetaadiga tsitraadiks. Punasega on tähistatud vastühinenud atsetüülrühma süsinikud.



Joonis 8.13. Atsetaadi metüülrühma nukleofiilne atakk oksaalatsetaadi ketorühma süsinikule.

nud vaba elektronipaari resonantsi teel delokaliseerida. Resonantsi teel tekkinud enoolvormi stabiliseerib omakorda tsitraadi süntaasi ühe histidiini imidasoolrühm, mis happekatalüsaatorina protoneerib tekkiva enolaadi.

Vahetult atsetaadi ja oksaalatsetaadi ühinemise järel on atsetaadi karboksüülrühm veel tioestersidemes koensüümiga A. See side hüdrolüüsub katalüüsi viimases etapis, kus karboksüülrühma süsinikuga liitub vee molekul, tõrjudes sealt välja koensüümi A. Selle asendusreaktsiooni tulemusena satub veest pärit hapniku aatom atsetaadi karboksüülrühma, jäädes sellega seotuks ka peatse dekarboksüülimise ajal. Siit näeme, kust õieti on pärit glükoosi süsinikuaatomite CO_2-ks oksüdeerimisel nendega liituv täiendav hapniku aatom – veest. Hiljem näeme, et mõned teisedki glükoosi oksüdeerimisel tekkivatest CO_2



Joonis 8.14. Tsitraadi süntaasi reaktsiooni mehhanism. Reaktsioonitaskus paiknevad katalüütilised aminohapped seovad reaktsiooni vaheühenditelt ja vajalikul hetkel annavad vaheühenditele prootoneid, aidates seeläbi alandada reaktsiooni aktivatsioonienergiat ja kiirendades reaktsiooni kulgu.

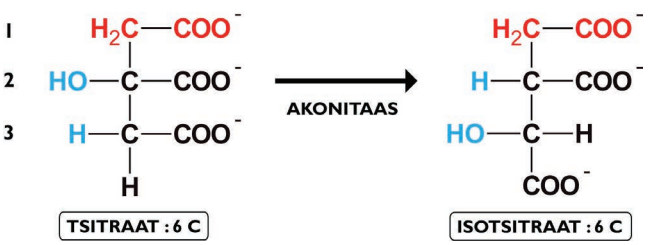
molekulidest sisaldavad hapnikku, mis on ühinenud sinna just tsitraaditsüklis – tulnud kas vee molekulist või anorgaanilisest fosfaadist.

8.4.2. Reaktsioonid 2 ja 3: tsitraadi isomeriseerumine isotsitraadiks läbi *cis*-akonitaadi

Reaktsioonis 1 moodustunud kuuesüsinikuline *α*-ketohape tsitraat isomeriseerub läbi vaheühendi *cis-akonitaadi* kuuesüsinikuliseks *α*-ketohappeks *isotsitraadiks*.

Seda reaktsiooni katalüüsib ensüüm *akonitaas* ehk *akonitaadi hüdrataas*, kusjuures see reaktsioon kulgeb läbi ensüümiga seotud *cis*-akonitaadi nimelise vaheühendi. Keemiliselt kujutab reaktsiooni esimeses etapis toimuv *cis*-akonitaadi teke endast ühe süsiniku küljes oleva prootoni H^+ ja teise süsiniku küljes oleva hüdroksüülrühma OH^- eraldumist tsitraadi molekulist *dehüdreerumisreaktsioonis* vee molekuli kujul. Seejuures tekib prootoni ja hüdroksüülrühma kaotanud süsinike vahele kaksikside (joonis 8.16).

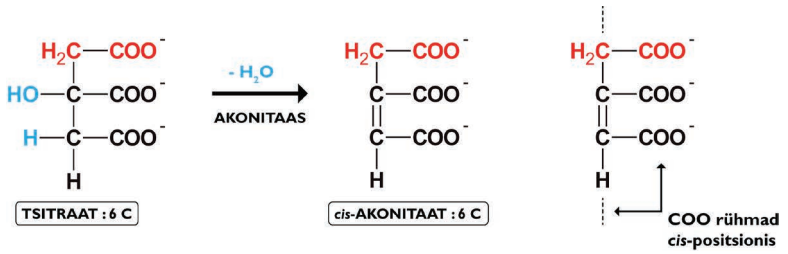
Ensüümi aktiivtsentriga seotuks jääv vaheühend *cis*-akonitaat ei püsi seal kaua, sest järgnevalt katalüüsib seesama akonitaas eelneva reaktsiooni pöördreaktsiooni – vee liitumist *cis*-akonitaadis olevale kaksiksidemele. Küll aga liituvad prooton ja hüdroksüülrühm *cis*-akonitaadis mitte sellesama süsiniku aatomi juurde, kust nad reaktsiooni alguses lahkusid. Selle tulemusena tekib vee taasliitmisel *cis*-akonitaadiga mitte tsitraat, vaid tema isomeer isotsitraat (joonis 8.17).



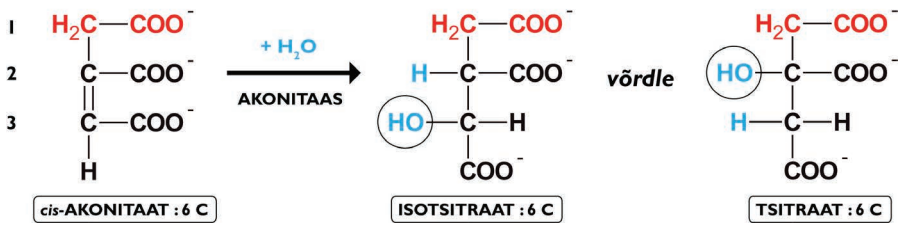
Joonis 8.15. Tsitraadi isomeriseerumine isotsitraadiks. Isomerisatsioonireaktsiooni käigus vahetavad prooton ja hüdroksüülrühm (helesinised) oma kohad molekuli süsinikselgroos.

Kui prootoni eemaldamisega tsitraadi ühe süsinikuaatomi küljest saab hakkama akonitaasi enda üks konserveerunud aminohappejääk (Ser642), siis hüdroksüülrühma eemaldab tsitraadi kõrvalasetseva süsinikuaatomi küljest üks huvitav kofaktor – neljast raua ja neljast väävli aatomist koosnev *raud-väävel-klaster* (Fe_4S_4-klaster, joonis 8.18).

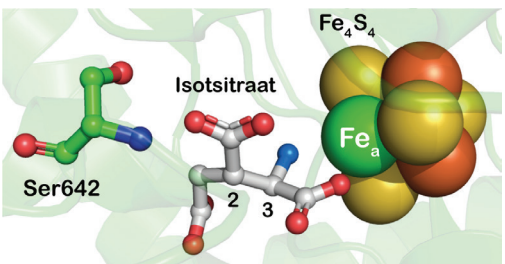
Fotosünteesile pühendatud peatükis juba kohtasime, mitokondriaalsele hingamisahelale pühendatud pea-



Joonis 8.16. Tsitraadi dehüdreerimine *cis*-akonitaadiks. Vee eraldumist katalüüsib ensüüm *akonitaas*. Tsitraadist veena eralduvad –OH ja –H on esile toodud sinise värviga, reaktsiooni produktina tekib akonitaadi *cis*-isomeer. Tekkinud *cis*-akonitaat jääb seotuks akonitaasi reaktsioonitaskuga, mis järgmises etapis katalüüsib vee molekuli taasliitumise *cis*-akonitaadile.

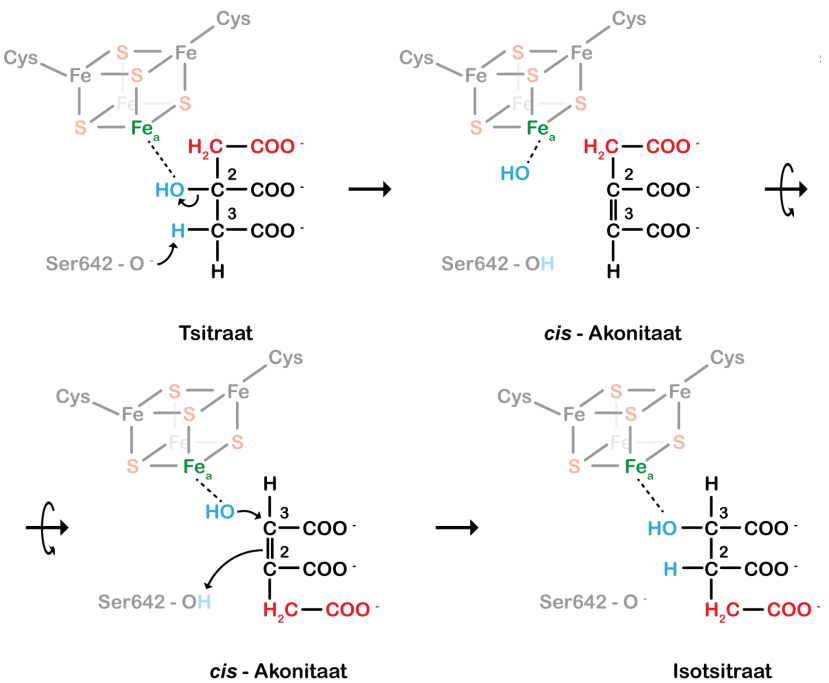


Joonis 8.17. *cis*-akonitaadi rehüdreerimine isotsitraadiks. Akonitaas katalüüsib vee molekuli taasliitumist (ehk rehüdreerimist) tsitraadi dehüdreerimisel tekkinud *cis*-akonitaadile. Et hüdroksüülrühm liitub selles etapis teise süsiniku aatomi külge, on reaktsiooni saaduseks mitte tsitraat, vaid tema isomeer isotsitraat. Süsinikuaatomid on nummerdatud nende asetuse järgi tsitraadis.



Joonis 8.18. Raud-väävel-klaster akonitaasi aktiivtsentris (PDB ID: 1B0J). Joonisel on kujutatud metssea (*Sus scrofa*) akonitaasi aktiivtsenter ühes sinna seondunud isotsitraadi molekuliga. Fe_4-S_4-klastris on rohelisega tähistatud katalüütiline Fe_a raua aatom, mis nn Lewise happena stabiliseerib tsitraadi C2 süsiniku aatomi küljest eemaldatavat ja hiljem *cis*-akonitaadi C3 süsinikule tagasiliidetavat hüdroksüülrühma. Ser642 seevastu eemaldab prootoni tsitraadi C3 süsinikuaatomilt ja annab selle tagasi teisele süsinikuaatomile C2 *cis*-akonitaadis. Süsinikuaatomid isotsitraadis on nummerdatud nende asetuse järgi tsitraadis.

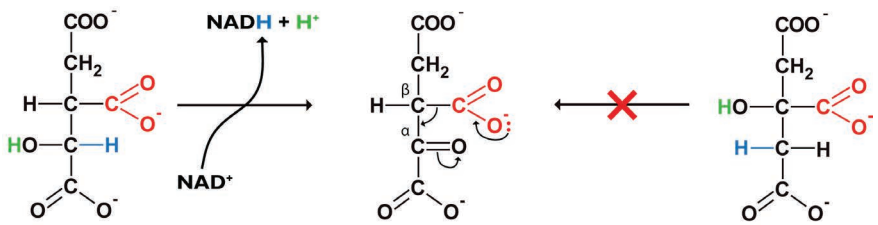
tükis aga kohtame veelgi niisuguseid raud-väävel-klastreid – seal toimetavad need elektronikanduritena hingamisahela valkkomplekside sees ja on seega redoksühendid. Akonitaasis seevastu ei käitu raud-väävel-klaster (õieti üks neljast klastri raua aatomist) mitte elektronikandurina, vaid prootoniga sarnaselt toimiva nn Lewise happena. Nimelt „pakub" klastri Fe_a aatom oma vaba orbitaali laenuks tsitraadi C2 süsinikuaatomi küljest eemaldatava –OH-rühma hapniku aatomile, aidates sellega vähendada OH-rühma nukleofiilsust oma senise partneri suhtes (joonis 8.19). Tsitraadilt vee eemaldamise järel tekkinud *cis*-akonitaat aga pöörab end aktiivtsentris 180° ümber – nii et sellesama Fe_a rauaaatomi ligidusse satub nüüd hoopis C3 süsinikuaatom, mis enne kaotas oma prootoni. Sellele C3 süsinikuaatomile liitubki nüüd Fe_a küljes olev hüdroksüülrühm, tsitraadis hüdroksüülrühmaga seotud C2 süsinik aga saab akonitaasi Ser642 küljest endale uueks parneriks hoopis prootoni. Nii ongi tsitraadi prooton ja hüdroksüülrühm ako-



Joonis 8.19. Akonitaasi isomeriseerumise mehhanism. Selle reaktsiooni käigus eemaldab raud-väävel-klastri Fe_a aatom (roheline) tsitraadi C2 süsinikuaatomilt hüdroksüülrühma, akonitaasi Ser642 aga kõrvalolevalt C3 süsinikuaatomilt prootoni. Tekkinud *cis*-akonitaat pöörab ennast reaktsioonitaskus 180° võrra ümber, tehes võimalikuks hüdroksüülrühma tagasiliitmise C3 ja prootoni tagasiliitmise C2 süsinikuaatomile. Süsinikuaatomid on joonisel nummerdatud nende asetuse järgi tsitraadis.

nitaasi katalüüsitud reaktsiooni tulemusena oma sidemepartnerid ümber vahetanud ja tsitraadist on saanud isotsitraat.

Miks aga on üldse vaja tsitraati isomeriseerida? Vastus sellele küsimusele saab selgeks, analüüsides isotsitraadi oksüdatiivset dekarboksüülimist *α*-ketoglutaraadiks: siis näeme, et hüdroksüülrühma ümberpaiknemine on vajalik selleks, et tsükli järgmine reaktsioon keemiliselt võimalikuks teha (joonis 8.20). Siin on teatud sarnasus glükolüüsirajaga, kus glükoosi isomeriseerimine fruktoosiks kujutab endast ettevalmistust selleks, et kuuesüsinikuline süsivesik poolitada kaheks kolmesüsinikuliseks ühendiks.



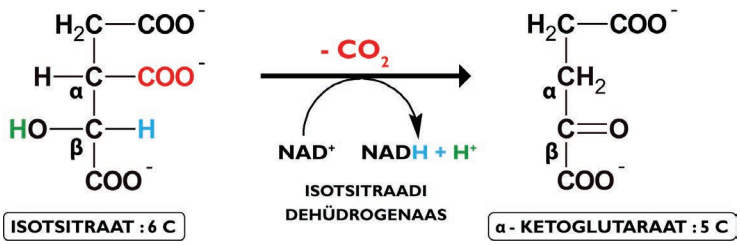
Joonis 8.20. Milles seisneb tsitraadi isomeriseerimise mõte? Tsitraaditsükli järgmises reaktsioonis (isotsitraadi oksüdatiivsel dekarboksüülimisel) eemaldatakse kuuesüsinikulisest ühendist karboksüülrühm (punane). Karboksüülrühma eemaldamine on võimalik isotsitraadis, kus hüdroksüülrühm paikneb *α*-süsiniku küljes, mitte aga tsitraadis, kus hüdroksüülrühm on seotud *β*-süsinikuga. Üksikasjalikum selgitus selle kohta on esitatud joonise 8.22 allkirjas.

8.4.3. Reaktsioon 4: isotsitraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine *α*-ketoglutaraadiks

Süsihappegaasi väljutamiseks viiakse niisugustes reaktsioonides asjaosalised süsinikuaatomid kõigepealt karboksüülrühma –COOH kujule. Karboksüülrühmas on süsiniku oksüdatsiooniaste +3 ja seda rühma seob ülejäänud molekuliga ainult üks C–C-side. Karboksüülrühma süsinikuaatomi edasise oksüdeerimise käigus asendub see C–C-side täiendava sidemega hapniku aatomiga. Selle tulemusena kasvab karboksüülrühma süsiniku oksüdatsiooniaste maksimumväärtuseni +4 ja karboksüülrühm eraldub ülejäänud molekulist süsihappegaasina CO_2. Kuna selle protsessiga käib kaasas karboksüülrühma süsinikuaatomi oksüdeerimine, kannab protsess tervikuna *oksüdatiivse dekarboksü*ülimise nime.

Kõnealuses reaktsioonis 4 toimub kuuesüsinikulise isotsitraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine viiesüsinikuliseks *α*-ketohappeks α-ketoglutaraa*diks* (joonis 8.21). Reaktsiooni käigus vabaneb CO_2 ja NAD^+ redutseeritakse NADH-ks. Vii-

matinimetatud reaktsioon on olemuselt sarnane püruvaadi (samuti *α*-ketohape) oksüdatiivse dekarboksüülimisega, kuigi siin saadakse läbi ilma CoA osaluseta. Seda reaktsiooni katalüüsib püruvaadi dekarboksülaasiga sarnane *isotsitraadi dehüdrogenaas*.



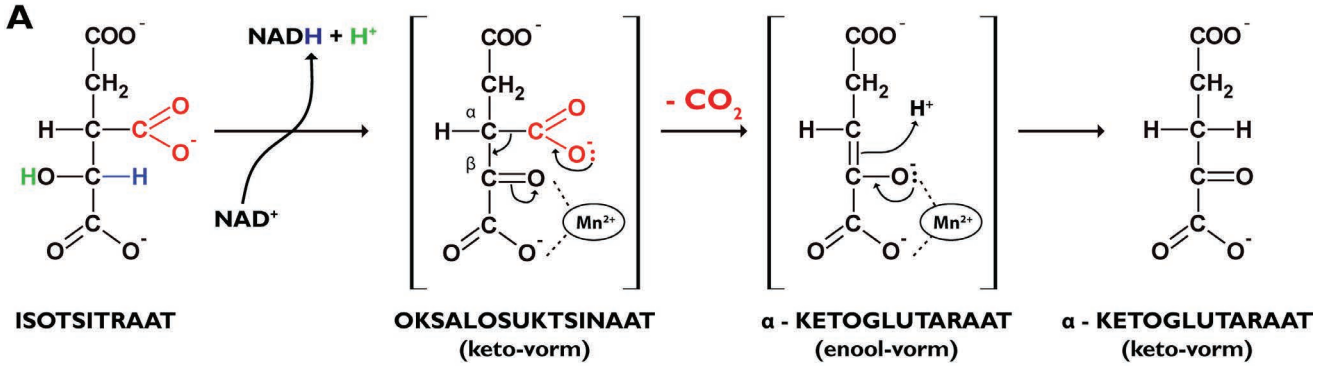
Joonis 8.21. Isotsitraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine *α*-ketoglutaraadiks. Ensüümi *isotsitraadi dehüdrogenaasi* katalüüsitud reaktsioonis toimub kuuesüsinikulise isotsitraadi *β*-süsiniku NAD-seoseline oksüdeerimine ja sellele järgnev karboksüülrühma (tähistatud punasega) eraldumine CO_2 kujul.

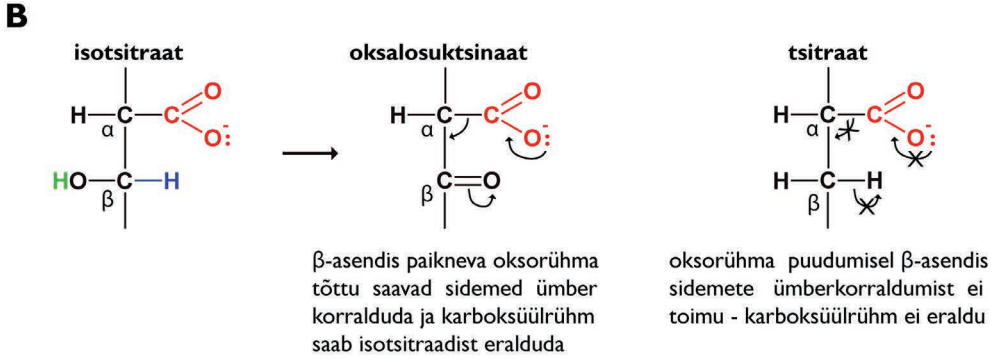
Isotsitraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine *α*-ketoglutaraadiks kulgeb kahes etapis. Esmalt oksüdeerib NAD^+ensüümi manulusel isotsitraadi kuuesüsinikuliseks *α*-ketohappeks *oksalosuktsinaadiks*, seejärel aga toimub oksalosuktsinaadi dekarboksüülimine *α*-ketoglutaraadiks (joonis 8.22). Isotsitraadis hüdroksüülrühmaga seotud *β*-süsiniku (–C–OH) eelnev oksüdeerimine *karbonüülrühma* süsinikuks (>C=O) teeb võimalikuks *α*-süsiniku küljes oleva karboksüülrühma (joonisel 8.22 tähistatud punasega) eraldumise isotsitraadist CO_2 kujul.

Rõhutagem, et *β*-asendisse on karbonüülrühma võimalik tekitada isotsitraadis, mitte aga tsitraadis, sest just *β*-asendis karbonüülrühm teeb võimalikuks karboksüülrühma eemaldamise CO_2 kujul. Reaktsiooni energeetiliseks soodustajaks on jällegi meile juba tuttav resonantsinähtus, mis alandab karboksüülrühma eemaldamise käigus ajutiselt tekkiva vaheühendi energiat ja kokkuvõttes kiirendab reaktsiooni (joonis 8.22B).

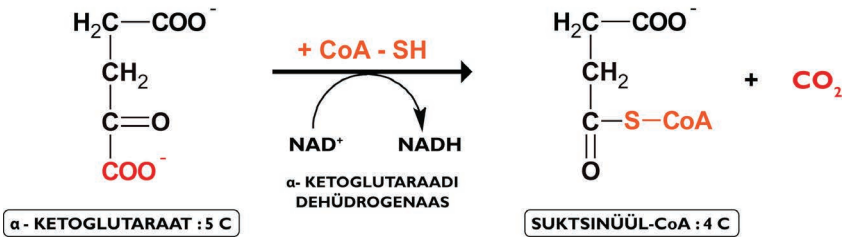
8.4.4. Reaktsioon 5: *α*-ketoglutaraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine

Oksüdatiivset dekarboksüülimist kujutab endast ka tsitraaditsükli järgmine reaktsioon. Selles reaktsioonis eemaldatakse *α*-ketoglutaraadist tema karbonüülrühma kõrval paiknev karboksüülrühm CO_2 kujul, kusjuures reaktsioonisaaduseks on neljasüsinikulise dikarboksüülhappe suktsinaadi tioester suktsinüül-CoA.





Joonis 8.22. Isotsitraadi dekarboksüülimise üksikasjalikum mehhanism ja *β*-positsioonis oleva karbonüülrühma roll selles. Paneel A. Isotsitraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine kulgeb kahes etapis. Esmalt oksüdeerib NAD^+ isotsitraadi *β*-süsiniku karbonüülrühmaks, tekitades vaheühendi *oksalosuktsinaadi*, mis jääb reaktsioonitaskuga seotuks. Paneel B selgitab, miks on karbonüülrühma olemasolu oksalosuktsinaadi *β*-positsioonis vajalik karboksüülrühma eraldumiseks CO_2 kujul *α*-süsiniku küljest.



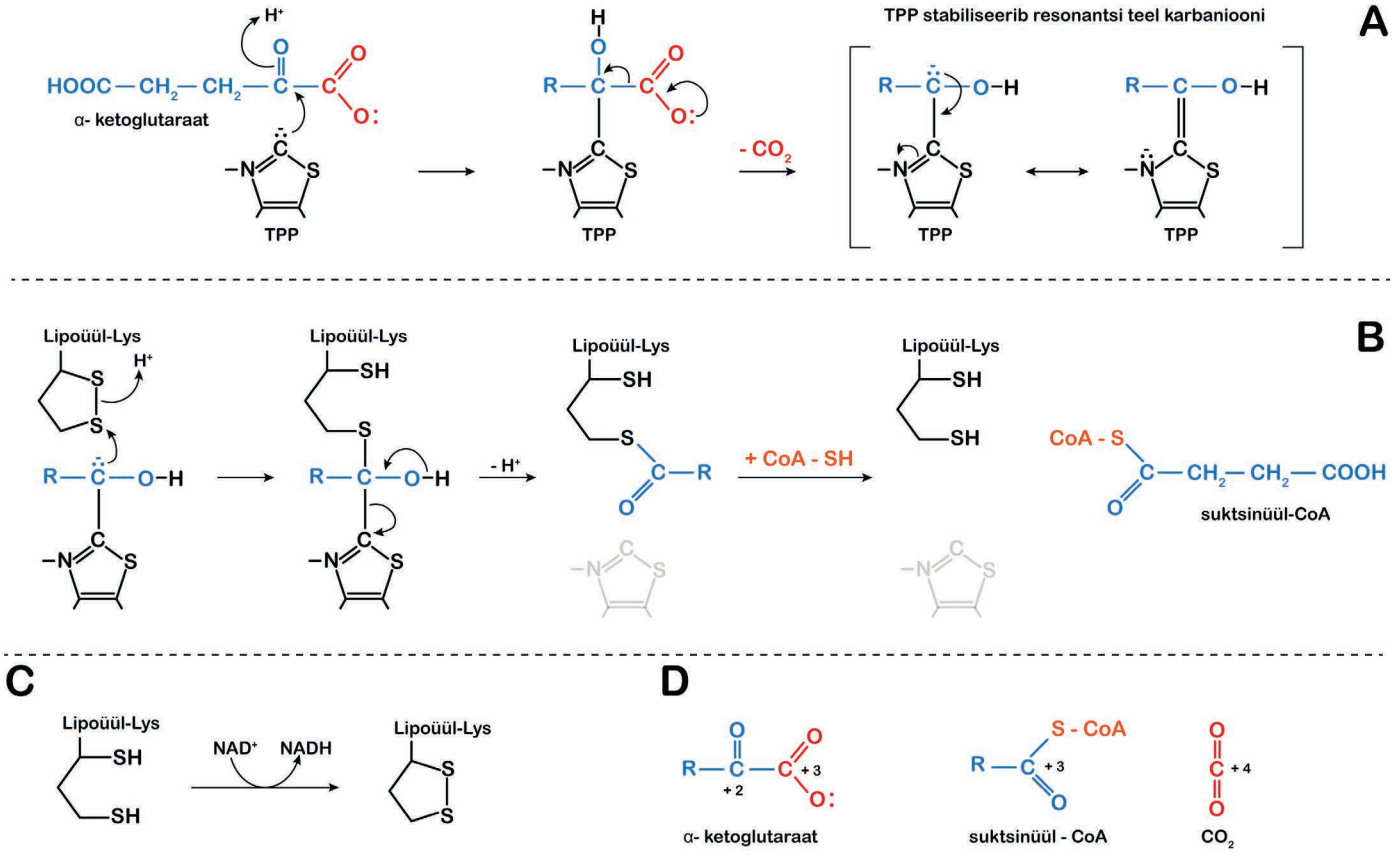
Joonis 8.23. *α*-ketoglutaraadi oksüdatiivne dekarboksüülimine suktsinüül-CoA-ks. Selle mehhanism on sarnane püruvaadi oksüdatiivse dekarboksüülimisega (joonised 8.7 ja 8.11). Reaktsiooni tulemusena tekib suktsinaadi tioester atsetüülkoensüümiga A ehk suktsinüül-CoA, mis on makroergiline ühend. Selle tioestersidemesse salvestatud energiat kasutatakse GTP (ATP) sünteesiks substraatse fosforüülimise teel.

Erinevalt äsjakirjeldatud isotsitraadi dekarboksüülimisest on *α*-ketoglutaraadi dekarboksüülimine keemiliselt keerukam. Selle põhjus seisneb järgnevas. Sarnaselt isotsitraadi (õieti tema NAD^+-seoselise oksüdeerimise tulemusena tekkinud oksalosuktsinaadi, vt joonis 8.22) dekarboksüülimisele tekib ka *α*-ketoglutaraadi dekarboksüülimise käigus ebastabiilne karbanioonne vaheühend, mida reaktsiooni edukaks kulgemiseks tuleb stabiliseerida. Isotsitraadi korral tagab resonantsstabiliseerimise eemaldatava karboksüülrühma suhtes *β*-asendis paiknev karbonüülrühm (joonis 8.22), *α*-ketoglutaraadis selline stabiliseeriv karbonüülrühm aga puudub.

Loodus on selle probleemi lahendanud nii, et *α*-ketoglutaraadi dehüdrogenaasi reaktsioonitaskus moodustub kovalentne side *α*-ketoglutaraadi *α*-süsiniku ja ensüümiga seotud kofaktori tiamiinpürofosfaadi (TPP) vahel. Meenutame, et kofaktor TPP esineb ka püruvaadi oksüdatiivset dekarboksüülimist atsetüül-CoA-ks katalüüsiva püruvaadi dehüdrogenaasi reaktsioonitaskus (joonised 8.9 ja 8.11) – ja need mõlemad ensüümreaktsioonid ongi oma mehhanismilt väga sarnased. Kofaktor TPP aitabki resonantsi teel stabiliseerida *α*-ketoglutaraadist karboksüülrühma eemaldamise järel tekkivat karbanioonset vaheühendit (joonis 8.24).

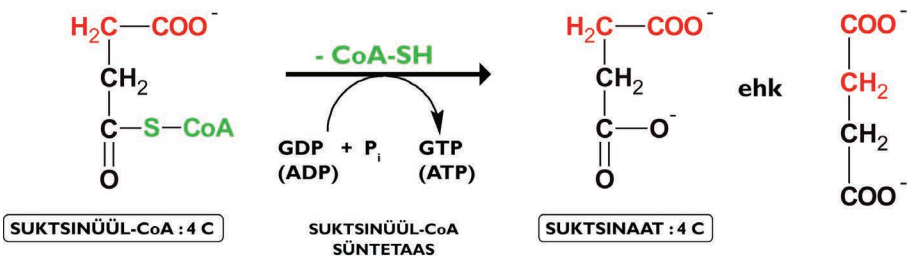
Reaktsiooni järgmises etapis kantakse *α*-ketoglutaraadi dekarboksüülimisest alles jäänud hüdroksüpropüülrühm TPP küljest ensüümi koosseisus oleva lipoüüllüsiini „käpa“ 1,2-ditiolaanrühma külge paralleelselt suktsinaadi tioestri moodustumisega. Reaktsiooni viimases etapis toimuva ümberesterdamise käigus kantakse suktsinaat ditiolaanrühmalt koensüümi A (CoA) tioolrühmale ja tulemuseks ongi suktsinüül-CoA.

Mainisime, et *α*-ketoglutaraadi lagunemine suktsinüül-CoA-ks on oksüdatiivne dekarboksüülimine. Erinevalt reaktsioonist, kus isotsitraat oksüdeeriti vaheühendiks oksalosuktsinaadiks vahetult NAD^+ osalusel (joonis 8.22), *α*-ketoglutaraadi lagundamise korral elektronipaari vahetult NAD^+-ile üle ei

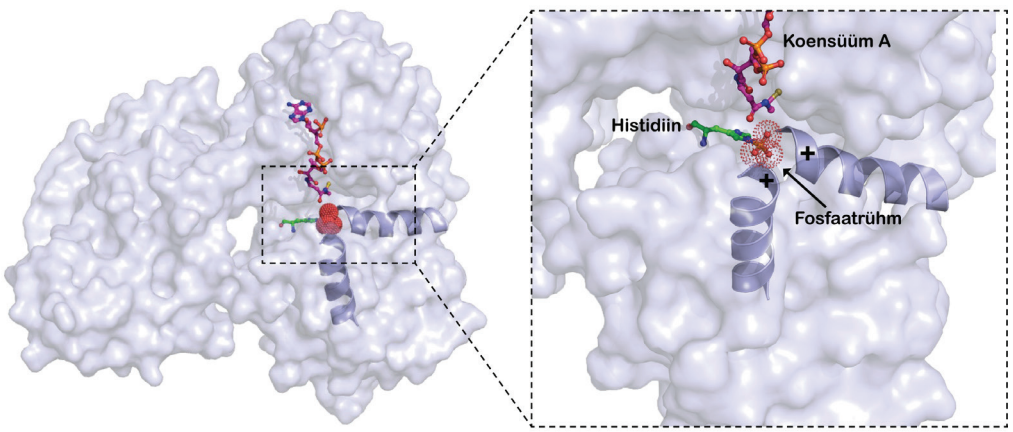


Joonis 8.24. *α*-ketoglutaraadi oksüdatiivse dekarboksüülimise mehhanism. A. Kovalentse sideme teke tiamiinpürofosfaadi TPP ja *α*-ketoglutaraadi *α*-süsiniku vahel. See side aitab resonantsi teel stabiliseerida karbanioonset vaheühendit, mis tekib karboksüülrühma eraldumise järel *α*-ketoglutaraadist. B. TPP küljest kantakse neljasüsinikuline vaheühend teise ensüümseoselise kofaktori, lipoehappe tioolrühma külge. C–S-sideme moodustumine *α*-süsiniku ja temast elektronegatiivsema väävli aatomi vahel kujutab endast süsinikuaatomi oksüdeerimist. Oksüdeeritud vaheühend kantakse järgnevalt lipoehappe tioolrühma küljest üle koensüümi A tioolrühmale ja vabaneb neljasüsinikuline suktsinüül-CoA. C. Eelmises etapis redutseeritud lipoehappe tioolrühmad taasoksüdeeritakse NAD^+ arvel. D. Süsinikuaatomite oksüdatsiooniaste *α*-ketoglutaraadi *α*-asendis ning suktsinüül-CoA karboksüülrühmas ja CO_2-s. Süsinikuaatomite summaarne oksüdatsiooniaste on kasvanud kahe ühiku võrra, mis vastab elektronipaari ülekandele aktseptorile NAD^+.

kanta. Substraadi oksüdeerimine toimub siin sel teel, et α-ketoglutaraadist alles jäänud α-süsinik (oksüdatsiooniastmega +2) moodustab kovalentse sideme väävli aatomiga kõigepealt lipoehappe ditiolaanrühmas, lõpuks aga väävli aatomiga CoA-s. Niisamuti nagu hapnikuga, tähendab ka sideme moodustumine temast elektronegatiivsema väävli aatomiga süsiniku oksüdatsiooniastme tõusu ühe ühiku võrra. Kuigi α-ketoglutaraadilt NAD^+-le elektronipaari otse üle ei kanta, jõuab see lõpuks ikkagi pärale, sest NAD^+-arvel taasoksüdeeritakse ensüümi kofaktori lipoehappe ditiolaanrühm. Ka α-ketoglutaraadi dehüdrogenaasi reaktsioonis on lõppoksüdeerijaks ikkagi NAD^+.



Joonis 8.25. Substraatne fosforüülimine tsitraaditsüklis. Ensüümi *suktsinüül-CoA süntetaasi* katalüüsitud reaktsioonis toimub suktsinaati ja koensüümi A ühendava makroergilise tioestersideme hüdrolüüs, selle käigus vabaneva energia arvel fosforüülitakse GDP (või ADP). Reaktsiooni tulemusena tekkinud suktsinaat on sisemise sümmeetriaga molekul.



Joonis 8.26. Gram-negatiivse soolebakteri *Escherichia coli* suktsinüül-CoA süntetaasi ruumiline ülesehitus vahetult pärast anorgaanilise fosfaadi ülekannet suktsinaadilt ensüümi histiidini jäägi külge ja suktsinaadi lahkumist (PDB ID: 1SCU). Fosfohistidiini stabiliseerib tema negatiivselt laetud fosfaatrühma elektrostaatiline vastasmõju ensüümi kahe positiivselt laetud α-heeliksi otsaga.

8.4.5. Reaktsioon 6: substraatne fosforüülimine tsitraaditsüklis

Nagu nägime eelmises reaktsioonis, salvestub osa α-ketoglutaraadi oksüdatiivsel dekarboksüülimisel vabanevast energiast makroergilisse tioestersidemesse suktsinüül-CoA-s. See energia saadakse kätte suktsinaadi ja GTP (või ATP) tekkega kulgevas reaktsioonis 6, mida katalüüsib ensüüm *suktsinüül-CoA süntetaas* ehk *suktsinaadi tiokinaas* (joonised 8.25 ja 8.26).

Teiste tsitraaditsükli reaktsioonide seas on käesolev eriline selles mõttes, et ta kujutab endast substraatset fosforüülimist – GTP (või ATP) sünteesi vahetult substraadiga toimuva reaktsiooni käigus. Teistes tsitraaditsükli reaktsioonides vabanenud elektronid salvestatakse elektronikandjatesse NADH või $FADH_2$, ATP süntees aga toimub hingamise elektronitranspordiahela vahendusel. ATP või temaga energiasisalduselt samaväärse GTP süntees saab võimalikuks tänu suktsinüül-CoA-s esineva makroergilise tioestersideme hüdrolüüsil vabanevale energiale ($\Delta G_0' = -36$ kJ mol^{-1}) – põhjuseks jällegi lõpuks moodustuva karboksüülrühma resonantsist tulenev madal siseenergia tase.

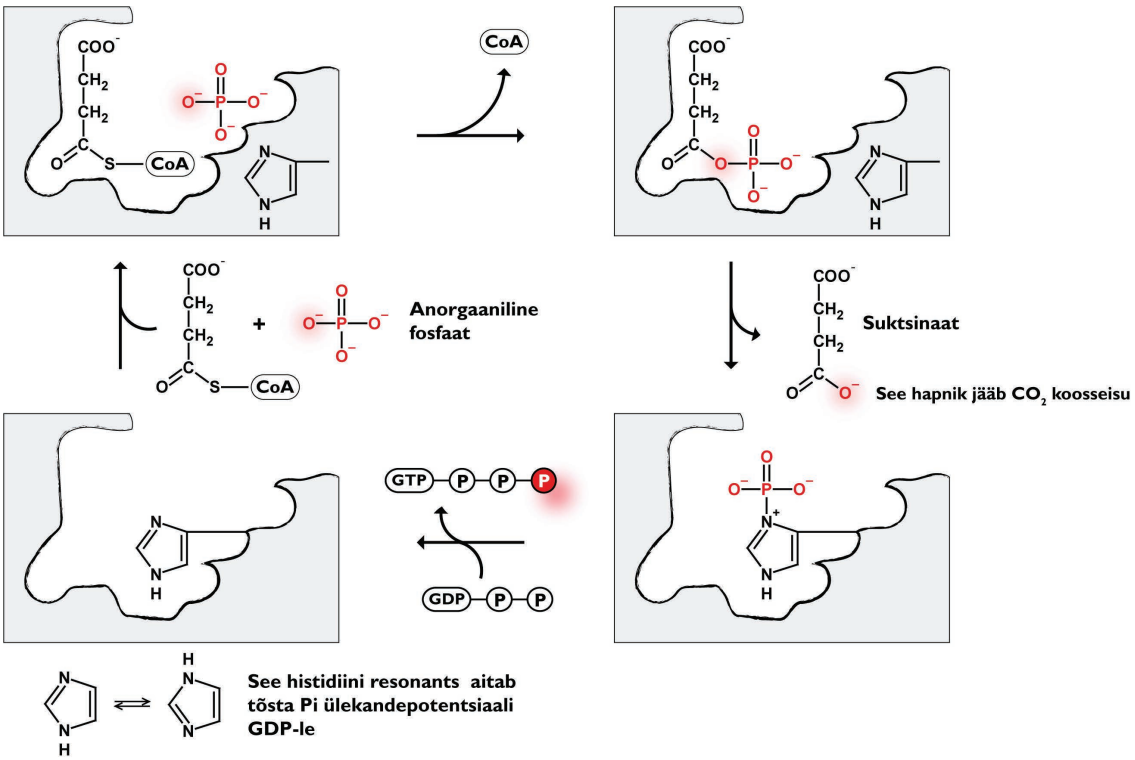
Imetajarakkudes esineb suktsinüül-CoA süntetaas kahe isoensüümi kujul, millest üks katalüüsib anorgaanilise fosfaadi liitmist GDP-le, teine aga ADP-le. Lõppkokkuvõttes salvestub tioestersideme hüdrolüüsil vabanev energia siiski ainult ATP-sse, sest GTP kannab talle liidetud fosfaatrühma üle ADP-le ensüümi *nukleotiidi difosfaadi kinaasi* katalüüsitud reaktsioonis. Märgime siinkohal ära, et reaktsiooni käigus suktsinaadi karboksüülrühmaga liituva anorgaanilise fosfaadi hapniku aatom jääb suktsinaadi koostisesse ka pärast selle fosfaatrühma ülekannet GDP-le või ADP-le ja jõuab lõpuks tsitraaditsüklist lahkuva süsihappegaasi CO_2 molekuli (joonis 8.27).

8.4.6. Reaktsioon 7: suktsinaadi oksüdeerimine fumaraadiks

Siiani toimunud dekarboksüülimisreaktsioonides kandusid iga CO_2 eraldumisega seotult kaks elektroni üle NAD^+-le. Juba fotosünteesi peatükist teame aga, et CO_2 taandamine karbohüdraadi tasemele nõuab nelja elektroni lisamist. Et pöördreaktsioonis eralduks neli elektroni iga CO_2 kohta, peab tsitraaditsükli järgnevates reaktsioonides toimuma NAD^+ taandamine ilma sellega paardunud dekarboksüülimiseta. Eelnevas sai ka rõhutatud, et üks süsihappegaasi hapnikest oli pärit veest. Tulles sealt hüdroksüülrühmana, tõi ta endaga kaasa ka vesiniku, mis peaks lõpuks NAD^+-le kanduma. Vaatlemegi nüüd tsitraaditsükli neid reaktsioone, mille käigus karboksüülhapetelt lahkuvad veel viimased vesiniku aatomid, sealhulgas siis ka need, mis sinna hüdrolüüsi käigus ühinesid.

Kõigepealt oksüdeeritakse suktsinaat ensüümi *suktsinaadi dehüdrogenaasi* vahendusel fumaraadiks, samal ajal redutseerub FAD $FADH_2$-ks (joonis 8.28).

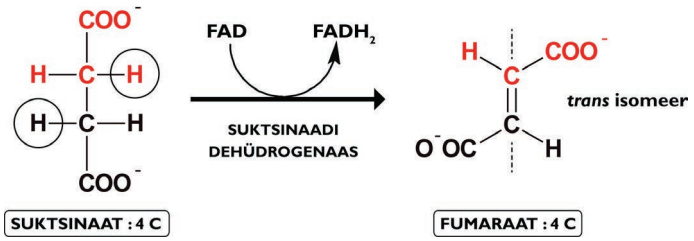
Suktsinaadi dehüdrogenaas on eriline selle poolest, et elektronikandjaks on FAD, mis ei ole vabalt difundeeruv nagu NAD^+,



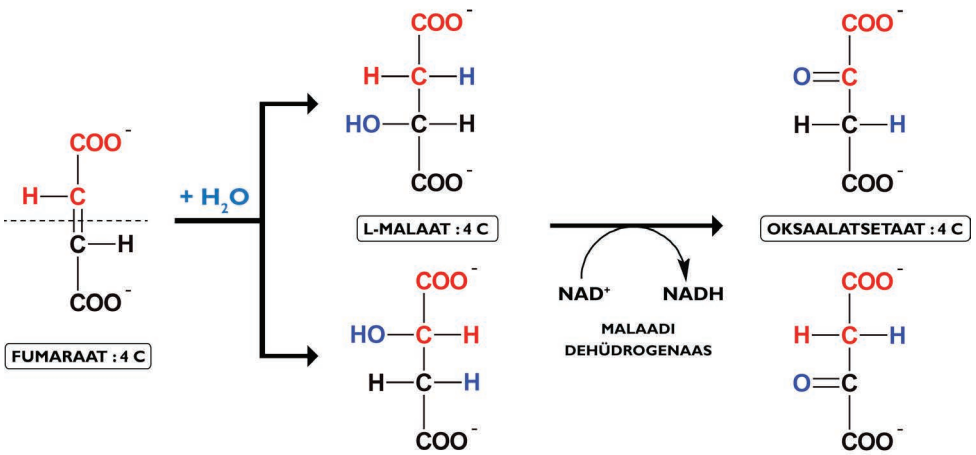
Joonis 8.27. Suktsinüül-CoA süntetaasi katalüüsitud substraatse fosforüülimise mehhanism. Anorgaanilise fosfaadi molekul tõrjub suktsinaadi karboksüülrühmast välja sellega seni seotud koensüümi A molekuli. Fosfaatrühm on nüüd sidemes karboksüülrühmaga, mistõttu tema ülekandepotentsiaal GDP-le on kõrge. Siiski ei kandu see fosfaatrühm otse GDP-le, vaid esmalt tõstetakse ta ümber ensüümi histidiini molekulile ja alles sealt GDP-le. Histidiiniga seotult on fosfaatrühma ülekandepotentsiaal endiselt kõrge, sest fosfaatrühma eemaldamise järel saab histidiin omada mitut resonants-piirstruktuuri. See on järjekordne näide, kuidas produkti resonantsivõime põhjustab laguneva sideme makroergilisust.

vaid on kovalentselt seotud elektronitranspordiahela kompleksiga II (joonis 9.17).

Selle koha peal teeme juttu ka *malonaadist*, kolmesüsinikulisest ühendist, mis pärsib suktsinaadi muundumist fumaraadiks ning sellega võib seisata kogu tsitraaditsükli ja temaga seotud hingamisahela. Malonaat on struktuuri poolest sarnane dehüdrogenaasi päris-substraadi suktsinaadiga ja suudab seetõttu dehüdrogenaasi reaktsioonitaskus hõivata suktsinaadi jaoks ette nähtud seondumiskoha. Kuna erinevalt suktsinaadist puudub malonaadil üks metüleenrühm ($-CH_2-$), ei ole teda ennast võimalik oksüdeerida. Kasutades malonaati kui konkurentset inhibiitorit, on võimalik väga tõhusalt reguleerida tsitraaditsükli kiirust, kuigi koomulikult ei ole see ainuke regulatsioonivõimalus.



Joonis 8.28. Suktsinaadi oksüdeerimine fumaraadiks. Seda reaktsiooni katalüüsib mitokondri sisemembraaniga seotud ensüümkompleks *suktsinaadi dehüdrogenaas*, mis kujutab endast mitokondriaalse hingamisahela membraanseoselist kompleksi II. Suktsinaadilt võetud elektronid lähevad siin kompleksiga kovalentselt seotud elektronikandja FAD koosseisu ja liiguvad sealt edasi hingamisahelasse. Suktsinaadi dehüdrogenaasi katalüüsitud reaktsioon on stereospetsiifiline – reaktsiooniproduktina moodustub ainult fumaraadi *trans*-isomeer.



Joonis 8.29. Malaadi moodustumine ensüümi *fumaraadi* poolt ja oksüdeerimine oksaalatsetaadiks *malaadi dehüdrogenaasi* poolt. Kuna fumaraat on sisemise sümmeetriaga molekul, võib veest pärit hüdroksüülrühm liituda kas tsükli vaadeldavasse ringi sisenenud atsetaadi osaga (tähistatud punasega) või varasemast oksaalatsetaadist pärit osaga. Selle tulemusena võib ka malaadi oksüdeerimisel moodustuda karbonüülrühm kas atsetaadist või oksaalatsetaadist pärit süsiniku juurde. Kuigi vee liitmine ei muutnud molekuli osüdatsiooniastet, tekitas vesinike liitmine võimaluse üldist oksüdatsiooniastet veelgi langetada, eemaldades kaks vesinikku malaadi dehüdrogenaasi reaktsioonis.

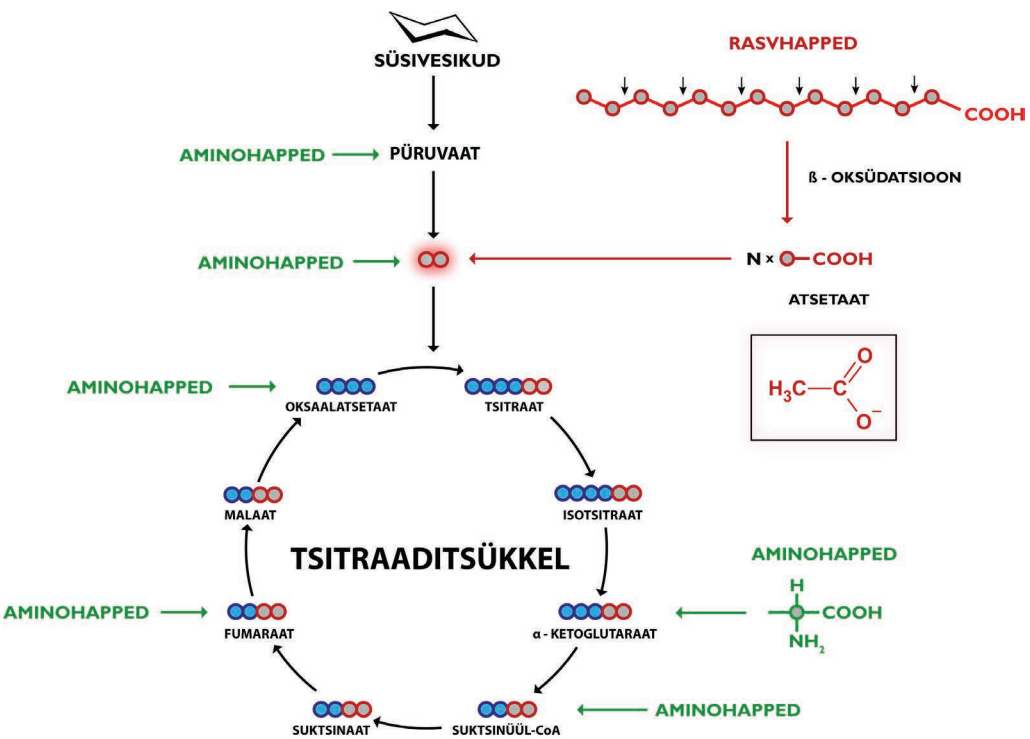
8.4.7. Reaktsioonid 8 ja 9: malaadi moodustumine ja oksüdeerimine

H_2O liitmine fumaraadile ensüümi *fumaraasi* poolt tekitab malaadi (õunhappe, joonis 8.29). Fumaraasi katalüüsitud vee liitmise reaktsioon lülitab tsitraaditsükli neljasüsinikulise vaheühendi koostisse tagasi kaks vesiniku aatomit pluss hapniku aatomi. Hapnik on vajalik oksaalat-

setaadi taastekitamiseks, samuti on vee molekuli hapnik üks neid aatomeid, mis hiljem esinevad süsihappegaasi koostises. Vee liitumine fumaraadile ei ole tervikuna redoksreaktsioon, sest kuigi hapniku liitumine tõstab ühe süsinikuaatomi oksüdatsiooniastet ühe ühiku võrra, tasakaalustab selle ära vesiniku liitumine fumaraadi teisele süsinikuaatomile. *Malaadi dehüdrogenaas* oksüdeerib malaadi uuesti, moodustamaks tsükli lähteühendi oksaalatsetaadi. Sellega on ring sulgunud ja tsükkel on valmis järgmise äädikhappemolekuli vastuvõtmiseks.

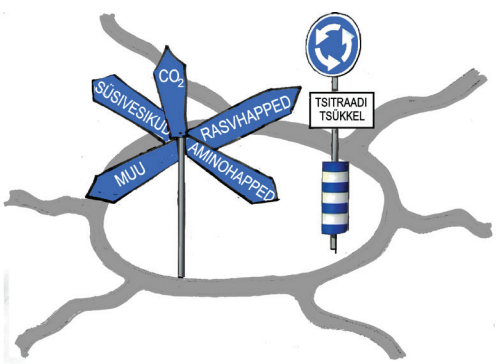
8.5. Tsitraaditsükkel on erinevate metabolismiradade ristumiskoht

Alustasime teadmisega, et tsitraaditsüklisse sisenev atsetaat oli pärit glükolüüsi lõppsaadusest püruvaadist. See aga ei ole ainuke võimalus, atsetaat on ka rasvhapete β-oksüdatsiooni lagundamisraja produkt ja mitme aminohappe lagundamisradade lõppsaadus. Olukorra teeb veelgi keerukamaks see, et mitme aminohappe metabolismirada suubub teistessegi tsitraaditsükli vaheühenditesse (joonis 8.30).



Joonis 8.30. Tsitraaditsükkel kui erinevate ainevahetusradade koondumispunkt. Tsitraaditsüklis lagundatakse oksüdatiivselt süsihappegaasiks nii süsivesikute, rasvhapete kui ka aminohapete lagundamisradadest pärit ühendid, samuti võib tsüklis toimuda ülekanne ühelt rajalt teisele.

Siit selgub oluline asjaolu. Tsitraaditsükkel ei ole mitte mingi mitokondris peituv omaette metabolismirada – hingamisprotsessi üks etappe, milles orgaanilised ühendid oksüdeeritakse CO_2 tasemele –, see on samal ajal ka paljude ainevahetusradade sõlmpunkt. Just nimelt *sõlmpunkt* ja *mitte valamu*, kuhu voolavad kokku lagundamiseks ettenähtud ülejäägid. Tsitraaditsükli harudes võivad toimuda kahesuunalised vood: sissevoolud mõnest harust võivad üle kanduda väljavooluks mõnest teisest harust. Sellise kahetise – nii kataboolse kui ka anaboolse – rolli tõttu nimetatakse tsitraaditsüklit mõnikord ka *amfiboolseks*, st ühtaegu nii kataboolseks kui ka anaboolseks ainevahetusrajaks. Tsitraaditsükkel on vähem iseseisev kui seda oli süsiniku taandamise pentoosfosfaatide tsükkel, mille peaülesanne oli valmistada viiesüsinikulist substraati ribuloos-1,5-bisfosfaati CO_2 keemiliseks sidumiseks. Süsiniku taandamine toimus siiski juba glükolüüsi pöördena ja edasine metabolism glükoneogeneesi põhimõtetel.



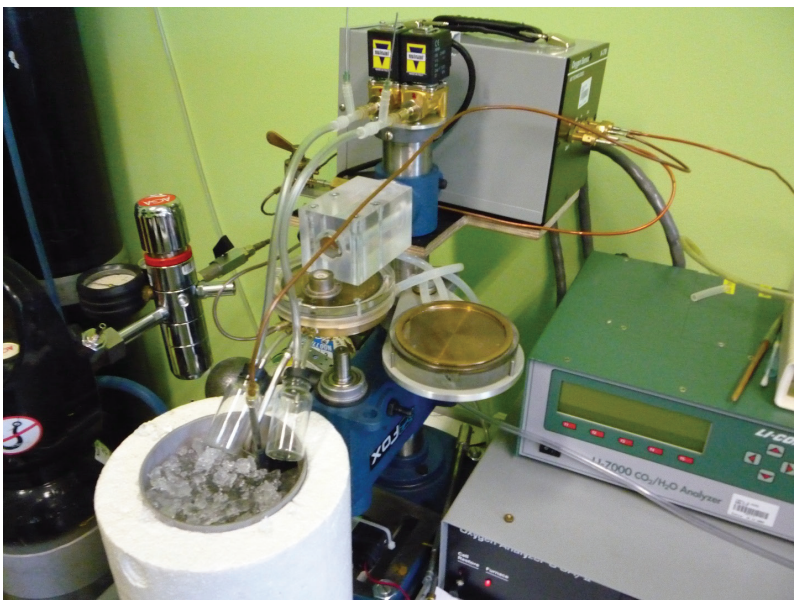
Amfiboolne ristmik.

Kõige selgemalt tuleb erinevus välja selles, et süsiniku taandamise tsükkel on iseregenereeruv – CO_2-na sisenenud süsinik progressiivselt kiirendab CO_2 edasist sisenemist. Tsitraaditsükkel aga ei ole iseregenereeruv: oksaalatsetaadiga liitunud atsetaat ei suurenda järgmisel ringil aktseptorina toimiva oksaalatsetaadi hulka. Selle sissepääsu kaudu kaudu *saab tsüklisse siseneda vaid niisama palju atsetaati, kui on tsüklis hetkel oksaalatsetaati*. Iga sisenenud atsetaadi kohta eraldub ringil kaks süsinikku CO_2 kujul ja üldine süsiniku hulk tsüklis ei muutu – üks oksaalatsetaat tekitab ühe oksaalatsetaadi. Tsitraaditsüklis ringleva süsiniku hulka – tsükli vaheproduktide kontsentratsiooni – saavad muuta vaid tsükliga ühendatud ja joonisel 8.30 roheliste joontega tähistatud rajad, mille produkt on otseselt üks tsükli aineid, sest *sisenemiseks need ei vaja tsüklis enne olemas olevat aktseptorit*. Samal ajal on atsetaadi sisendil siiski eriline kontrolliv roll: kõrvalradade kaudu süsinikku lisades saab tsükkel kiireneda vaid tingimusel, et seda võimaldab ka vastav atsetaadi juurdevool. Lisades näiteks α-ketoglutaraati, võib suurendada oksaalatsetaadi fondi, kuid tsitraadini jõudmiseks peab oksaalatsetaadiga võrdses molaarses koguses lisanduma ka atsetaati.

Ilusaks näiteks niisuguse vastastikuse sõltuvuse kohta on rakukultuuride hingamine sõltuvalt söötme koostisest. Teaduslikeks uuringuteks kasvatatakse rakke tavaliselt 8 cm läbimõõduga tassides, mille põhjale rakud kinnituvad, moodustades ühe raku paksuse suuremate või

väiksemate tühimikega monokihi. Sõltuvalt raku suurusest koguneb tassi põhjale mõni miljon kuni mõnikümmend miljonit rakku. Kasvavad rakud on kaetud umbes millimeetri paksuse söötme kihiga, milles sisalduvad vajalikud toitained, läbi vedeliku aga difundeeruvad O_2 õhust rakkudeni ja CO_2 vastupidi. Kuigi mõni miljon rakku on suur arv, on see siiski kriitiliselt väike hingamisega seotud gaasivoogude mõõtmiseks. Selle raamatu autori eestvedamisel valmistati Tartu Ülikoolis aparaat, mis võimaldab mõõta niisuguste rakukultuuride hingamisel toimuvat O_2 neeldumist ja CO_2 eraldumist (joonis 8.31).

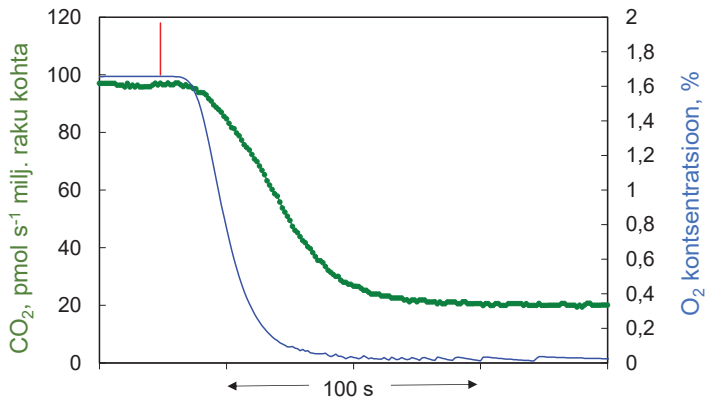
Kui HKC-8 WT rakukultuurile (need on neerupealsetest eraldatud rakud) anti põhitoiduks glükoosi, oli hingamise kiirus stabiilne, kuid suhteliselt madal. Hingamine kiirenes peaaegu kaks korda, kui glükoosile lisati glutamiini. Seejuures on tähtis, kuidas muutus CO_2 eraldumise suhe O_2 neeldumisse: kui glükoosi puhul oli see võrdne, siis glutamaati lisades hakkas süsihappegaasi eralduma rohkem kui samal ajal hapnikku neeldus.



Joonis 8.31. Aparaat rakukultuuride hingamise kiiruse mõõtmiseks. Klaasketas sellele kinnitunud rakukultuuriga asetatakse messingist pesasse, mis suletakse hermeetiliseks kambriks, pöörates ja surudes vastu vasakul asuvat samasugust pesa. Gaasiballoonis on kõrgel rõhul ettevalmistatud gaasisegu, mis sisaldab vajalikul määral hapnikku ja süsihappegaasi. Rõhuregulaatorite ja kraanide abil juhitakse gaasivool üle kinnises kambris olevate rakkude, mis neelavad gaasist veidi hapnikku ja eraldavad sellesse süsihappegaasi. Vastavat CO_2 kontsentratsiooni tõusu ja O_2 kontsentratsiooni langust mõõdavad ülitundlikud analüsaatorid (pildil paremal).

Et α-ketoglutaraadist pöördsuunas reageerides CO_2 kuidagi eralduda ei saa, siis pidi CO_2 eralduma tsitraaditsükli teisel ja järgnevatel ringidel. Selleks aga tuli kiiremini kaasa haarata ka atsetaati, sest kuigi mitte kohe esimesel ringil, kuid hiljem peamiselt just selle arvel suureneski CO_2 eraldumine. Glutamaadi mõjul kiirenes tsitraaditsükli vasakpoolne tiib – oksaalatsetaadi süntees. Et aga hapniku neeldumine seejuure suurenes vähem kui süsihappegaasi eraldumine, tähendas see, et vähemalt osa reduktiivjõudu eksporditi mitokondrist tsütoplasmasse, vahetades maatriksi malaadi tsütoplasma oksaalatsetaadi vastu.

Ühtlasi näitab see katse, et reduktiivjõu bilanss on üks tähtsamaid tsitraaditsükli kiiruse regulaatoreid. Kui hapniku kontsentratsiooni järsult vähendada, takistades sellega NAD^+ regenereerimist, siis CO_2 eraldumine langeb juba mõnikümmend sekundit pärast seda, kui hapniku kontsentratsioon viia järsult nullini (joonis 8.32). NAD ja teiste elektronikandjate koguhulk on rakkude ainevahetuse vajaduste rahuldamiseks piisav vaid mõnikümmend sekundit. Elektronid koos neid saatvate prootonitega tuleb väga kiiresti siduda mõne teise, kõrgema kontsentratsiooniga partneriga, milleks kõige loomulikumalt on hapnikuga koos vee moodustamine.

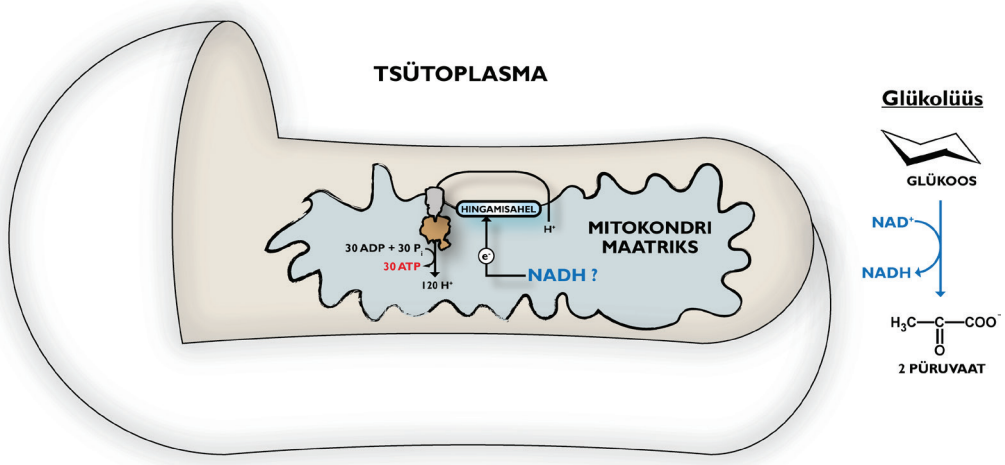


Joonis 8.32. CO_2 eraldumise kiirus langeb varsti pärast hapniku kontsentratsiooni langemist. HKC-8 WT (neerudest eraldatud) rakud kasvatati DMEM toitesegus 4 mM glutamaadi, 5 mM glütsiini ja 1 mM püruvaadiga. Hapniku kontsentratsiooni juures 1,7% oli CO_2 eraldumise kiirus 97 pikomooli sekundis ühe miljoni raku kohta (roheline joon ja vasakpoolne ordinaat). Punase joone kohal alustati hapniku kontsentratsiooni langetamist, mis toimus vastavalt sinisele joonele parempoolse ordinaadi suhtes. CO_2 eraldumise kiirus vähenes hilinemisega 21 s O_2 kontsentratsiooni languse suhtes, kuid ei langenud nullini. Võimalik, et elektronid, mis eralduvad täielikus anaerobioosis, kasutatakse ära rasvahapete sünteesiks.

8.6. Tsitraaditsükli redoksbilanss

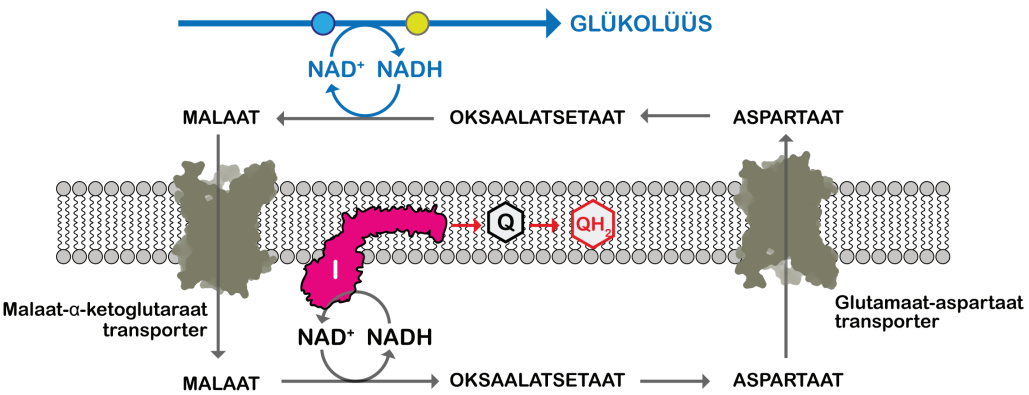
Tulles tagasi tsitraaditsükli üldskeemi juurde joonisel 8.4, näeme, et püruvaati oksüdeerides toimub elektronipaaride ülekanne viies reaktsioonis – seega kantakse üle kümme elektroni kolmesüsinikulise orgaanilise happe oksüdeerimisel CO_2 tasemele. Fotosünteesist aga pärineb dogma, et neli elektroni kulub CO_2 kohta ehk 12 elektroni 3C ühendi moodustamiseks CO_2-st – järelikult peaks niisama palju elektrone eralduma ka 3C ühendi oksüdeerumisel. Tõesti, kui glütseeraldehüüdi oksüdeerimisel tsütoplasmas eralduv NADH kaasa arvata, saame kokku täpselt vajalikud 5NADH + $FADH_2$ ehk 12 elektroni üle kantud. Kõik need elektronid suunatakse mitokondri sisemembraanis toimivasse elektronitranspordiahelasse, kus need lõpuks ühinevad hapnikuga, moodustades 6 vee molekuli. Ainult et selle glükolüüsil tekkinud NADH suunamisega hingamisahelasse on lugu pisut keerulisem kui nende NADH molekulidega, mis moodustuvad tsitraaditsüklis: kuna glükolüüs kulgeb tsütoplasmas, hingamisahel aga mitokondris, peab glükolüüsil tekkinud NADH esmalt mitokondrisse jõudma (joonis 8.33).

NADH lihtsalt läbi mitokondri sisemembraani ei difundeeru, samuti puuduvad membraanis NADH jaoks mõeldud transporterid. Sellepärast tsütosoolis tekkinud NADH ise mitokodrisse ei jõuagi, vaid tema kaks elektroni saabuvad hingamisahelasse hoopis „variisikute" viiduna läbi *süstikute* (ingl *shuttle*).



Joonis 8.33. Kui tsitraaditsüklis tekkinud NADH-l on vahetu ligipääs hingamisahelale, siis glükolüüsis tekkinu jääb tsütoplasmasse, aga tema kaks elektroni vahendatakse süstiku kaudu mitokondri maatriksisse.

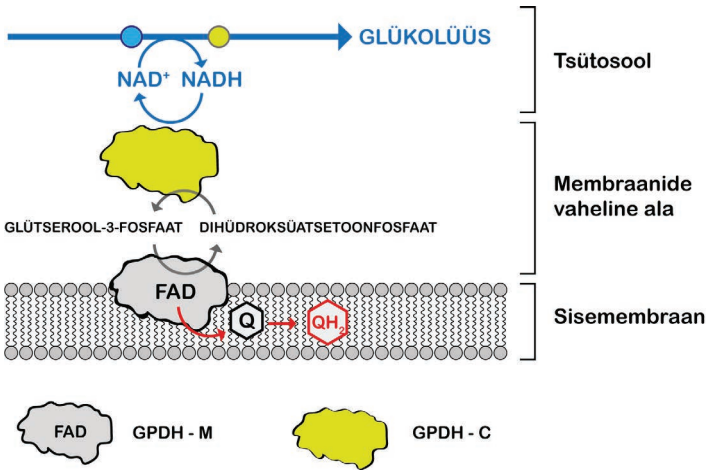
Koetüübist sõltuvalt on süstikuid kahte liiki. Südamelihases, maksas ja neerudes toimetab tsütosoolist NADH elektronid hingamisahelasse *malaat-aspartaat-süstik* (joonis 8.34), ajus ja skeletilihastes aga *glütseroolfosfaat-süstik* (joonis 8.35). Malaat-aspartaat-süstiku korral redutseeritakse tsütosoolis NADH elektronide arvel oksaalatsetaat malaadiks, mis seejärel spetsiaalse transporteri kaudu mitokondri maatriksisse siseneb. Mitokondris oksüdeeritakse malaat tagasi oksaalatsetaadiks, vabanevad elektronid aga lähevad NADH koostisse ja sealt otse hingamisahelasse. Glütseroolfosfaat-süstikus redutseeritakse tsütosoolis dihüdroksüatsetoonfosfaat NADH elektronide arvel glütserool-3-fosfaadiks, viimane aga taasoksüdeeritakse dihüdroksüatsetoonfosfaadiks mitokondri sisemembraani *tsütosoolipoolsel küljel* paikneva FAD-seoselise ensüümi glütserool-3-fosfaadi dehüdrogenaasi poolt. Sealt edasi satuvad need elektronid juba hingamisahela elektronivoolu, panustades ATP sünteesi läbi oksüdatiivse fosforüülimise.



Joonis 8.34. Malaat-aspartaat-süstik. Selle südamelihases, neerudes ja maksas töötava süstiku korral redutseeritakse oksaalatsetaat NADH arvel tsütosoolis malaadiks, malaat transporditakse mitokondri sisemembraanis oleva malaat-α-ketoglutaraat transporteri abil mitokondri maatriksisse. Maatriksis oksüdeeritakse malaat sealse NAD^+ arvel oksaalatsetaadiks, tekkinud NADH annab elektronid üle hingamisahela kompleksile I. Süstiku järgnevates reaktsioonides muundatakse oksaalatsetaat aspartaadiks, see aga transporditakse läbi glutamaat-aspartaat-transporteri uuesti tsütosooli ja muundatakse seal tagasi oksaalatsetaadiks.

8.7. Peatüki kokkuvõte

Vaadates tsitraaditsüklit bioenergeetilise aineringluse osana, oleks see fotosünteesi Calvini-Bensoni tsükli – nimetame seda siin pentoosfosfaadi tsükliks – pöördsuunaline vaste, milles toimub orgaaniliste süsinikühendite oksüdeerimine koos süsiniku vabastamisega CO_2 kujul. Ometi on need kaks tsüklit biokeemilise mehhanismi poolest teineteisest väga erinevad. Pentoosfosfaadi tsüklis on ATP nii tähtis,



Joonis 8.35. Glütseroolfosfaat-süstik. Selle ajus ja skeletilihasrakkudes töötava süstiku korral redutseeritakse dihüdroksüatsetoonfosfaat tsütosoolis NADH arvel glütserool-3-fosfaadiks (katalüüsib glütserool-3-fosfaadi dehüdrogenaas). Reaktsiooni saadus taasoksüdeeritakse dihüdroksüatsetoonfosfaadiks mitokondri sisemembraaniga seotud glütserool-3-fosfaadi dehüdrogenaasi M-isovormi (GPDH-M) poolt. Oksüdeerimisel vabanenud elektronid liiguvad esmalt GPDH-M seotud kandurile FAD ja sealt edasi ubikinoonile Q.

et kõik seal ringlevad vaheproduktid kannavad sellelt omandatud fosfaatrühma, tsitraaditsüklis ei ole ühtegi fosforüülitud osalist (kui kõrvalproduktina esinev substraatselt fosforüülitud ATP või GTP tsükli vaheproduktiks mitte lugeda). Esimeses toimub tsükli täispöörde jooksul ainult ühe CO_2 liitumine ja taandamine, teises laguneb terve kolmesüsinikuline ühend. Pentoosfosfaadi tsüklis liitub CO_2 süsivesiku tasemele taandatud aktseptoriga, lõhestades ja oksüdeerides oma vastuvõtja kaheks karboksüülhappeks.

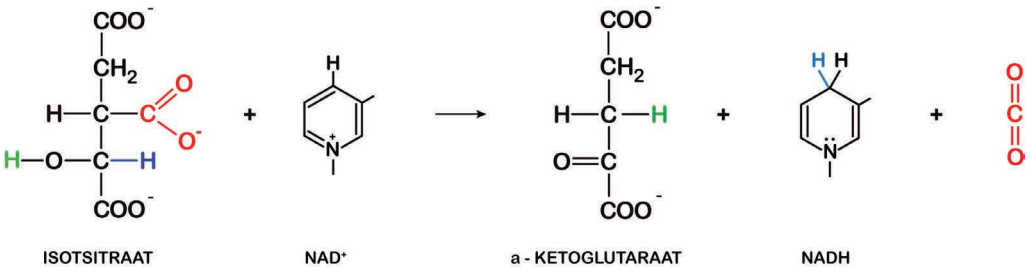
Tsitraaditsüklis eraldub CO_2 karboksüülhapete kaupa, vastavalt siis redutseerides järelejäänud süsiniku: isotsitraadi muundudes α-ketoglutaraadiks taandub trikarboksüülhape dikarboksüülhappeks, α-ketoglutaraadi muundudes suktsinüül-CoA-ks taandub dikarboksüülhape monokarboksüülhappeks. Eelmises lauses kasutasime väljendit „redutseerides järelejäänud süsiniku" mõnevõrra laiendatult, sest pärast +4 oksüdatsiooniastmel CO_2 eraldumist järele jääv süsinik täpsemalt öeldes *disproportsioneerub* madalamale oksüdatsiooniastmele. Disproportsioneerumisreaktsioon on redoksreaktsioon, milles vahepealse oksüdatsiooniastmega ühend muundub kaheks ühendiks, millest ühe oksüdatsiooniaste on kõrgem ja teisel madalam kui algsel ühendil. Disproportsioneerumine toimub ka pentoosfosfaadi tsüklis, kus osüdatstiooniastmel 0 ribuloos-1,5-bisfosfaat lõhmub pärast CO_2 sidumist kaheks 3-fosfoglütseerhappeks oksüdatsiooniastmel +2.

Tavaliselt on tsitraaditsükkel joonistatud nii, et püruvaadi dekarboksüülimine toimub ringi kohal, tsitraadi ja α-ketoglutaraadi dekarboksüülimise reaktsioonid moodustavad ringi parema poole. Tsükli selle poole läbimise järel on kolm süsinikku eraldunud CO_2 kujul ja taandatud on kolm NAD^+. Teades, et iga CO_2 eraldumine peab lõppkokkuvõttes olema paardunud nelja elektroni ülekandega, ootame, et tsitraaditsükli vasakus pooles toimub hapete edasine oksüdeerimine elektronide ülekandega veel kolmele NAD^+-le. Suktsinaadi oksüdeerumisel vabanev elektronipaar kandub siiski otse elektronitranspordiahelasse FAD-le. Teine elektronipaar kandub küll NAD^+-le malaadi oksüdeerumisel oksaalatsetaadiks, kuid kolmandat elektronipaari karboksüülhapetest enam võtta ei ole.

Nüüd tuleb mängu NADH, mis redutseerus glükolüüsil ja asub ikka veel tsütosoolis. Selle toob mitokondri maatriksisse süstikmehhanism. Neid võib olla mitut liiki, kuid siia sobib kõige paremini malaat-aspartaat-süstik, milles elektronipaar kandub üle malaadis. Mitokondri sisemembraanis olev transportervalk on võimeline vahetama oksaalatsetaadi malaadi vastu (vaheetapina võib siin esineda ka glutamaat/aspartaat, joonis 8.33), sellega ühendades omavahel nende ainete fondid tsütosoolis ja mitokondris.

Iga mitokondris oksaalatsetaadi oksüdatsiooniastmele jõudnud molekul võib vahetuda malaadi vastu tsütosoolist, astudes sellega oksüdatsiooniredelil sammu tagasi. Võimaluse selleks annab NADH ja sellega seotud malaadi tase tsütosoolis. Kui $NADH/NAD^+$ suhe tsütosoolis on kõrge, toimub mitokondris malaadi oksüdeerumine oksaalatsetaadiks kaks korda. Esimesel korral oksüdeerub malaat, mis moodustus fumaraadist. Saadud oksaalatsetaat viiakse tsütosooli, kus see taandub malaadiks ja seejärel siseneb mitokondrisse. Teisel korral oksüdeerub seesama süsinikskelett malaadina, mis moodustus oksaalatsetaadist tsütosoolis. Arvestades ka seda süstikut, toimub tsitraaditsükli vasakus pooles tõesti veel kolme elektronipaari ülekanne vahekandjatele NADH ja FAD, kust need edasi kanduvad mitokondriaalsesse elektronitranspordiahelasse, et lõpuks maanduda hapnikul.

Võib-olla huvitavaim mõistmine selles molekulaarses ringmängus on, et fotosünteesi ja hingamise käigus toimuvad redutseerumised-oksüdeerumised kahe astme kaupa, mis vastavad H^- hüdriidiooni ülekandele NAD(P)H koosseisus. Glükoneogeneesis elektronide karboksüülrühmale O=C–OH üle kandudes redutseerub viimane oksüdatsiooniastmelt +3 aldehüüdrühmaks O=C–H oksüdatsiooniastmel +1. Glükolüüsis sellesama aldehüüdrühma oksüdeerumisel karboksüülrühmaks kandub vesinikuga seotud elektronipaar NAD^+-le, asendudes veest pärineva hapnikuga seotud elektronipaariga O=C–OH, ja süsiniku oksüdatsiooniaste tõuseb seejuures +3ni. Karboksüülrühma edasine oksüdeerimine on võimalik veel ainult ühe astme võrra, tasemele +4, mispuhul tekkiv ühend O=C=O kaotab sidemed süsinikuga ja lendub süsihappegaasi kujul (joonis 8.36).



Joonis 8.36. Isotsitraadi oksüdeeriv dekarboksüülimine kokkuvõttes. Punase süsiniku eraldumisel CO_2-na reorganiseerub molekul α-ketostruktuuri niimoodi, et roheline H asendab β-süsiniku endist C-partnerit, α-süsiniku O saab moodustada ketorühma, milleks aga sinine H tuleb evakueerida NADH koosseisu.

Nii suur erinevus karboksüülimise ja dekarboksüülimise mehhanismis on põhjustatud nende energeetikast. Tsitraaditsüklis toimuva NAD-seoselise reaktsiooni tasakaal on tugevasti dekarboksüülimise poole nihutatud. CO_2 eraldumine hingamises ei pöördu karboksüülimiseks isegi mitmeprotsendilise CO_2 kontsentratsiooni juures. Enamgi veel, mõne rakukultuuri kasvatamisel on lausa nõutav, et CO_2 kontsentratsioon püsiks umbes 5% lähedal. Selle suure algväärtusega vähendatakse hingamisel eralduva CO_2 mõju keskkonna pH-le, mis stabiliseeritakse bikarbonaatse puhversüsteemiga, aga lisaks sellele aktiveeruvad ka karboksüülimist sisaldavad metabolismirajad – näiteks võib toimuda püruvaadi pöörduv karboksüülimine oksaalatsetaadiks, mis võib kas süstiku kaudu mitokondrist väljuda, alustamaks gükoneogeneesi (joonis 7.38), või paisutada tsitraaditsüklit, suurendades atsetaadi aktseptori hulka.

Tsitraaditsükli dekarboksüülimisreaktsioonide pöördumatus on olnud hädavajalik hulkraksete organismide evolutsioonis. Nimelt niisama keeruline ülesanne kui on hapniku transportimine välisõhust iga raku mitokondritesse, on ka süsihappegaasi viimine sealt välisõhku. Kui hapniku puhul aitab sellele kaasa tema sidumine hemoglobiiniga punastes vereliblede, siis lahustunud süsihappegaasi kogus vereplasmas võib tõusta tänu tema seondumisele veega, muutudes süsihappeks (mis küll kohe dissotsieerub bikarbonaatiooniks). Absoluutselt vajalik selleks protsessiks on ensüüm karboanhüdraas, mis kiirendab reaktsiooni $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$. Ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksüülimine seevastu toimub pöördumatult just tänu aktseptori topeltfosforüülitud seisundile – kuuesüsinikulise vaheprodukti kiire lõhmumine kaheks 3-PGA molekuliks muudab reaktsiooni pöördumatuks.

Püruvaadi dekarboksüülimist vaadeldes kohtusime ka substraatide kanalisatsiooni nähtusega ensüümide superkompleksis. Ensüümide koaguleerumine moodustamaks superkomplekse on tea-

tud määral sarnane arengutega elektroonikas. Kui selle raamatu autor ehitas lapsepõlves raadiovastuvõtjaid, siis ta ühendas traatidega lampe, transistoreid, takisteid ja kondensaatoreid. Tänapäeval aga on elektroonikas ühikuteks kiibid, mis igaüks sisaldavad sadu omaaegseid ühikuid. Sellega sarnane on valkkomplekside moodustumine, mille sees kanaliseeruvad metaboliidid ensüümide reaktsioonitaskute vahel: see muudab oluliselt kogu süsteemi kineetikat. Näiteks C_4-fotosünteesi vaadeldes nägime, et PEP-karboksülaasi suur afiinsus süsihappegaasi kui substraadi suhtes on tegelikult saavutatud kompleksi moodustamisega kahest ensüümist – reaktsioonitaskus on lähestikku karboanhüdraas ja PEP-karboksülaas. Tänu valk-keskkonna hoitavale suhteliselt kõrgele pH väärtusele koguneb valkude sees bikarbonaatioon HCO_3^- kõrges kontsentratsioonis isegi siis, kui lahustunud CO_2 gaasi kontsentratsioon on madal. Valgu sees olevas ensüümi reaktsioonitaskus aga tekitavad aminohappejäägid just happelise keskkonna. Karboanhüdraasi kõrge aktiivsus sealsamas tekitab reaktsioonitaskus pöördreaktsiooni, mis viib CO_2 kontsentratsiooni kõrgele. CO_2 küll difundeerub sealt laiali, kuid eelistatult püüab selle siiski kinni PEP-karboksülaas, mis kasutab substraadina ju ikkagi süsihappegaasi. Seega on PEP-karboksülaasi kõrge afiinsus CO_2 suhtes kahe ensüümi pluss reaktsioonitaskus pH-d kõrgel hoidvate aminohappejääkide sünergilise koostöö tulemus.

Keerukate ainevahetusradade kineetika analüüsimiseks koostatakse matemaatilisi mudeleid, milles iga ensüüm esindab eraldi reaktsiooni (näiteks C_4-fotosünteesi mudel, joonis 6.56). Võrrandisüsteemi lahendades eeldatakse, et iga reaktsiooni lähteained ja saadused jagunevad kiiresti ühtlaselt üle kogu vaadeldava ala, olgu see rakk, kloroplast või mõni muu kompartment – naljatades kutsutakse seda supikineetika mudeliks. See lihtsustus on tõenäoselt üks põhjusi, miks niisugune matemaatika annab mõnikord mõõtmistest väga erinevaid tulemusi. Näiteks on niimoodi arvutatud 1,3-bisfosfoglütseraadi kontsentratsioon tunduvalt kõrgem kloroplastis tegelikult mõõdetust, mistõttu juba ammugi on kahtlustatud, et PGA-kinaas ja GAP-dehüdrogenaas moodustavad superkompleksi, millest BPGA ei lahku. Selles peatükis nägime, et ka püruvaadi dekarboksüülimisel toimuvad reaktsiooni etapid erinevates reaktsioonitaskutes, mille vahel liikudes ligandid valk-kompleksist ei välju. Nii detailseid struktuurseid uuringuid on aga veel üsna vähe, sest röntgenanalüüs (lõik 5.5.1) nõuab objekti kristalliseerimist, missuguses olukorras reaktsioonid on ammugi lakanud.

Eelmist peatükki kokku võttes (lõik 7.12) viitasime raskustele, mis on seotud glükolüüsi ja tsitraaditsükli kiiruse omavahelises vastavuses hoidmisega. Glükolüüs valmistab saadusena püruvaati, mida kujutletakse toitainena tsitraaditsükli tarbeks. Toitaine peaks nagu olema iga protsessi peamine regulaator: protsess ei saa toimuda kiiresti,

kui toitainet on vähe, parema toitumuse korral aga kiirenevad kõik ainevahetusprotsessid. Tsitraaditsükli puhul tuleb ent arvesse oluline täpsustus. Tulles tagasi tsükli struktuuri juurde (joonis 8.4) näeme, et püruvaati haaratakse igal ringil tsüklisse kaasa täpselt nii palju, kui seal on oksaalatsetaadi molekule. Pärast seda, kui ring on läbi käidud, on tsüklis jällegi niisama palju oksaalatsetaati.

See tähendab, et tsitraaditsükkel ei ole püruvaadi suhtes iseregenereeruv – tema kiirus ei kasva, kuigi glükolüüsist võib püruvaati tekkida üliküllus es. Püruvaadi ülejääk ei saa tsitraaditsükli ringlemiskiirust suurendada, kuigi tema puudujääk võib tsitraaditsükli ringlemiskiirust piirata. Organismi normaalse toitumuse korral, kui glükoosi kättesaadavus ei ole piiratud, allub glükolüüsi kiirus tsitraaditsükli kiirusele. Teiste sõnadega, glükolüüsi hoitakse tagasi, et selle kiirus ei tõuseks tsitraaditsüklist üle. Kui eelmises peatükis kirjeldatud fruktoos-2,6-bisfosfaadil põhinev allosteerilise regulatsiooni süsteem sellega hakkama ei saa, siis koguneb laktaat.

Tsitraaditsüklis ringlevat ainehulka saavad kasvatada ained, mis osalevad seal ise, mitte ei sisene sinna aktseptoriga ühinedes. Joonise 8.31 kohaselt on need näiteks tsükli alumises osas toimivad orgaanilised happed, mille amineeritud vormid osalevad aminohapetena valkudes – üks tähtsamaid nendest on α-ketoglutaraat, mille amineeritud vormiks on glutamaat. Siin tekib üks tähtis seos, mis hoiab organismi üles ehitava aminohappelise-valgulise ainevahetuse tasakaalus selle funktsioneerimist energeetiliselt toetava süsivesikute ainevahetusega: α-ketoglutaraati juurde pressides saab tsitraaditsüklit kiirendada vaid sedavõrd, kuivõrd seda lubab püruvaadi vastavalt suurenev produktsioon glükolüüsis. Tsitraaditsükkel ei saa ringelda kiiremini kui glükolüüs on võimeline seda püruvaadiga varustama. Aga kategoorilisi vastuolusid on evolutsioon pehmendanud: püruvaadi karboksülaas on ensüüm, mis toodab oksaalatsetaati, seega ainet, mis „ise“ määrab püruvaadi sisenemise tsitraaditsüklisse. Seega, püruvaadi karboksülaasi aktiivsuse regulatsioon määrab taseme, missuguses suhtes hoitakse eelmises lõigus kirjeldatud tasakaalu.

9. ELEKTRONITRANSPORT HINGAMISEL

Selle peatüki valmimisele aitas kaasa Kalle Kipper

Me alustasime bioloogilise energiaringe kirjeldamist fotosünteesist, kus valgusenergia abiga eraldati vee molekulist vesinikud. Nägime, et vesiniku elektron ja tema prooton liiguvad erinevaid radu mööda, saades kokku alles taandatud süsinikühendi molekulis. Elektronide ja prootonite vastastikuse tõmbe jõudu, mille mõjul prootonid liikusid läbi ensüümi, kasutatakse ATP sünteesiks. Fotosünteesi saaduseks on suhteliselt lihtne süsivesiku molekul, mille kokkupanemiseks aitab vaid kolmest ATP molekulist iga assimileeritud CO_2 kohta.

Kõrgelt arenenud keeruka organismi ülesehitamiseks ja selle funktsioneerimiseks vajalik kulu on aga suurem kui 3 ATP-d iga struktuuri kinnistatud C aatomi kohta. Selleks vajalikku ATP-d toodab hingamine. Ka selles kasutab loodus ATP tootmiseks samasugust põhimõtet nagu fotosünteesiski: süsivesikute, rasvade jne koostises olevad kõrgelt redutseeritud C aatomid oksüdeeritakse, lastes nendega seotud vesinikud taasühineda hapnikuga, moodustamaks jällegi vee. Ja siingi liiguvad elektronid ja prootonid hapnikule eri radu mööda, olles omavahel lahus. Ka hingamises sünteesitakse ATP elektronide ja prootonite omavahelise tõmbeenergia arvel. Siin kasutatud ebamäärane väljend „eri radu mööda" omab tegelikkuses konkreetset sisu: need teerajad on eraldatud bioloogilise membraaniga – ja see ongi üks peamisi põhjusi, miks Elu sai alguse ümbruskonnast membraaniga eraldatud ruumiosades.

Tuletagem siis veelkord meelde, kuidas on elektronide ja prootonite liikumine korraldatud fotosünteesis. Algab see valguse poolt ergastatud klorofüllimolekulis elektroni hüppega läbi membraani, maandudes kinoonaktseptorile fotosüsteemis II. Oksüdeerunud klorofüll saab asenduselektroni veelt, kuid kokkuvõttes tähendas see, et prooton jääb membraani luumenipoolele, elektron aga stroomapoolele. Laengute eraldamine toob enesega paratamatult kaasa elektripotentsiaalide vahe membraaniga eraldatud ruumiosade vahel ehk membraanpotentsiaali tekkimise – luumen positiivsem, strooma negatiivsem. Sedasama potentsiaalide vahet kasutabki

loodus ATP sünteesimiseks – lastes prootoni tõmbuda elektroni juurde läbi ATP süntaasi.

Probleem on aga selles, et membraaniga eraldatud ruumiosad on palju suuremad kui üksik molekul. Seetõttu on ühe laengupaari lahutamise tulemusena tekkiv membraanpotentsiaali vahe liiga väike, et sünteesida nii palju ATP-d, kui läheb vaja sellesama H aatomi paikapanemiseks elusaine süsinikstruktuuris. Vaja oli suurendada *sellesama* veest eraldunud elektroniga koos läbi membraani liikuvate prootonite arvu – kujutlegem neid kaasajooksikuid siis sõprade või fännidena, kes oma energiaga toetavad ühte eriti tähtsat – seda veest eraldunud elektroni-prootoni paari. Selle ülesande lahendas loodus fotosünteesis niimoodi, et üks ja seesama elektron lasti kolm korda läbi membraani käia – stroomast luumenisse käsikäes prootoniga, tagasi aga lahutatult, jättes prootoni luumenisse maha.

Esmakordselt membraani läbinud elektron asub kõigepealt plastokinoonile, kus tema negatiivne laeng otsekohe neutraliseerub stroomast võetud juhusliku prootoni abiga. Seejuures jääb aga kusagile stroomasse ikkagi negatiivne laeng OH^- kujul. Neutraalne plastokinoon toob oma prootoni ja elektroni läbi membraani tagasi luumeni poolele, aga elektron hüppab sealt Q-tsükli abiga otsekohe tagasi membraani stroomapoolsele küljele, jättes prootoni maha luumenisse. Q-tsüklis võtab teine – nimetame teda sekundaarne – plastokinoon membraani stroomapoolsele küljele hüpanud elektroni, liidab sellele jällegi stroomast võetud prootoni ja tuleb neutraalsena luumeni poolele – jättes juba teise OH^- laengu stroomasse hulpima. Kolmandat korda lahkub elektron luumeni poolelt läbi fotosüsteemi I, maandudes nüüd juba $NADP^+$-le, aga jättes oma prootoni jällegi luumenisse.

Iga veelt lahkunud ja lõpuks NADPH-le jõudnud elektroni kohta koguneb luumenisse 3 prootonit, stroomasse aga üks NADPH elektron pluss kaks OH^- elektroni. Kahe NADPH-l resideeruva elektroni kohta koguneb luumenis 6, kahe NADPH ehk nelja elektroni kohta aga kokku 12 prootonit. Kui arvestada ATP süntaasi energeetiliseks vajaduseks 4 H^+/ATP, siis jätkuks kõigi 12 prootoni ühinemisest oma negatiivse paarilisega, et sünteesida 3 ATP 2 NADPH kohta. Seejuures leiaksid neli prootonit endale paarilise elektroni glütseeraldehüüd-3-fosfaadil, kaheksa aga juhuslikes hüdroksüülrühmades. Iga veest eraldunud elektron läbib membraani kolm korda luumenist stroomasse kandjal, millel prootonit kaasa võtta ei ole võimalik, tuleb aga kaks korda luumenisse tagasi kandjal, millel saab ka prootoni kaasa tuua.

Sellise prootonite kogumise mehhanismi aluseks on elektroni ühesuunaline liikumine läbi membraani valgusenergia toimel, tema tagasitulek aga kinooli (taandatud plastokinooni) neutraalse molekulina koos stroomast kaasahaaratud prootoniga. Erandiks on vaid Q-tsüklis toimuv elektroni „vise“, mille energeetiliseks aluseks on kinooni molekuli tugev sümmeetrilisus: kui üks tema OH-rühmadest annab elektroni ära seda tugevasti tõmbavale oksüdandile, siis teine omandab

väga kõrge reduktiivjõu, olles võimeline paiskama elektroni läbi membraani – ületades seejuures tugevasti tõukavat membraanpotentsiaali.

Käesolevas hingamisele pühendatud peatükis tuletame seda kõike meelde sellepärast, et ka hingamises toimub ATP süntees kõrge efektiivsusega, kuigi siin ei ole valgusreaktsioone, mis paiskaksid elektroni läbi membraani prootonist lahutatuna. Nagu allpool näeme, on hingamise elektronitransport paljuski sarnane fotosünteesil toimuvaga, mõistatuslik on aga prootonite kandumine läbi membraani, ilma et seejuures toimuks paralleelset elektronide liikumist membraanile ristisuunas. *Kui fotosünteesis toimub elektroni hüpe läbi membraani eraldatuna prootonist, siis hingamises toimub prootoni hüpe läbi membraani eraldatuna elektronist*. Välja arvatud muidugi Q-tsükkel, mis hingamises toimib niisamuti elektroni hüpatades nagu fotosünteesiski.

9.1. Hingamise eletronitranspordiahelast üldiselt

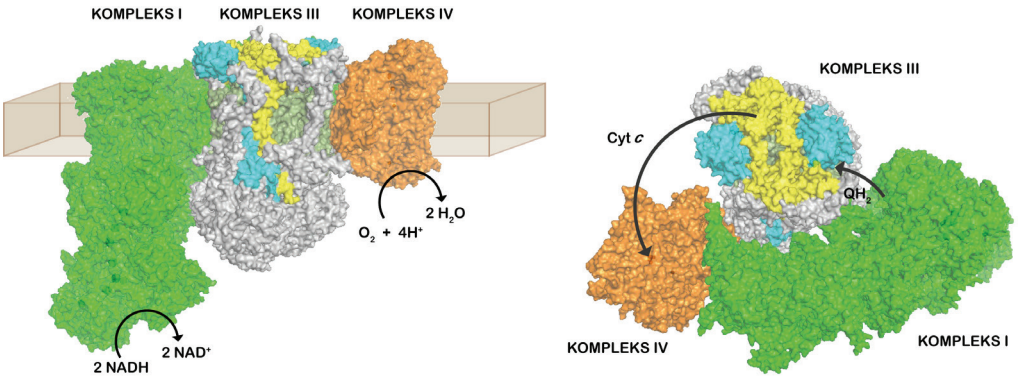
Kokkuvõttes kujutab hingamise elektronitranspordiahel – lühidalt hingamisahel – endast mitokondri sisemembraanis toimuvate reaktsioonide jada, mille lõpptulemuseks on süsivesikutelt, rasvadelt või aminohapetelt tsitraaditsüklis vahekandjatele NADH ja $FADH_2$ kogutud elektronide ülekanne hapnikule O_2 ehk molekulaarse hapniku redutseerimine:

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O \qquad (9.1)$$

Summaarne reaktsioonivõrrand 9.1 paistab küll lihtne, kuid temas on peidus väga keeruline keemiliste reaktsioonide jada, mille üksikasjad polegi veel selged. Kokkuvõtvalt toimub hingamisahelas elektronide kindlasuunaline liikumine mitokondri sisemembraanis paiknevate, erinevaid elektronikandjaid sisaldavate valkkomplekside vahel primaarsetelt doonoritelt NADH ja $FADH_2$ lõppaktseptorile O_2 (joonis 9.1).

Biokeemiaõpikutes kujutatakse hingamisahela komplekse tavaliselt eraldiseisvate üksustena, kuid viimastel aastakümnetel saadud struktuuriandmed viitavad ka sellele, et hingamisahela individuaalsed kompleksid ei hulbi membraanis üksikult, vaid on organiseerunud superkompleksidesse, mida nimetatakse *respirasoomideks*. Respirasoome on täheldatud nii imetajates, taimedes, pärmis kui ka mõnedes bakterites. Difundeeruvate elektronikandjate ubikinooli ja tsütokroomi *c* juuresolekul on mitokondrist eraldatud respirasoomid iseseisvalt võimelised läbi viima kõiki hingamisahela osareaktsioone, näiteks katalüüsima NADH oksüdeerimist hapniku poolt. Niisuguse struktuuri eelisena on välja pakutud kahjulikke reaktiivseid hapnikuühendeid tootvate kõrvalreaktsioonide vältimine, individuaalsete komplekside kokkupanemise hõlbustamine komponentvalkudest ja hingamisahela paindlikum regulatsioon.

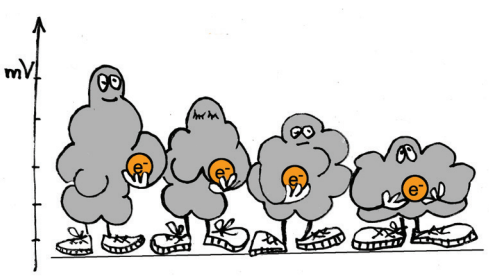
Eksperimentaalselt on ammugi tõestatud, et elektronide liikumisega läbi



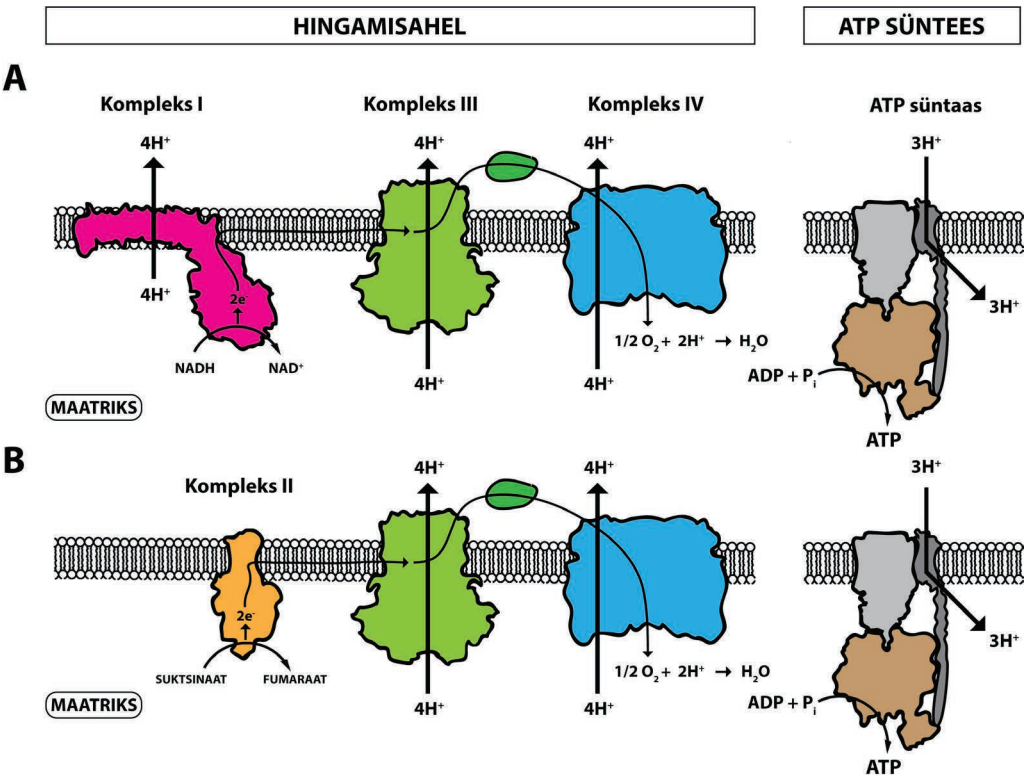
Joonis 9.1. Hingamisahela superkompleks inimeses (PDB ID: 5XTH). Kuigi edaspidi vaatleme hingamisahela valkkomplekse füüsiliselt eraldiseisvate üksustena, osutavad viimaste aastate uurimistulemused ka võimalusele, et need kompleksid on üheskoos seondunud superkompleksiks – nii nagu kohtasime juba püruvaadi dehüdrogenaasi puhul (joonised 8.10 ja 8.11).

hingamisahela komplekside kaasneb prootonite väljapumpamine mitokondri maatriksist sise- ja välismembraani vahelisse *membraanidevahelisse alasse* (joonis 9.2). Võrreldes kloroplastidega on membraanidevaheline ala siin tülakoidi luumeni rollis ja maatriks strooma rollis. Nii nagu kloroplastiski, kasutatakse elektronide liikumist hingamisahelas selleks, et tekitada elektripotentsiaali ja prootonite kontsentratsiooni erinevus biomembraani – siin mitokondri sisemembraani – eri pooltel. Elektrivälja ja prootonigradiendi (kontsentratsioonide suhte) põhjustatud summaarset jõudu võiks eesti keeles nimetada *prootonirõhuks* (inglise keeles *proton motive force*, mille tõlkena kasutatakse ka terminit „prooton-motoorne jõud", lühendatult pmf). Prootonirõhu mõjul toimub ATP süntees membraanis paikneva *ATP süntaasi* poolt.

Seega on hingamisahel otseselt seotud ATP sünteesiga, neist ühe blokeerimine viib ka teise pärssimisele – näiteks aeglustub elektroni ülekanne ja hapniku sidumine, kui väheneb organismi ATP-vajadus, aga ATP süntees lakkab ka siis, kui tsüaniidiga mürgitada elektronide ülekanne hapnikule. Tutvumegi nüüd lähemalt elektronide ülekandereaktsioonidega ja nendega paardunud prootonite pumpamisega läbi mitokondri sisemembraani.



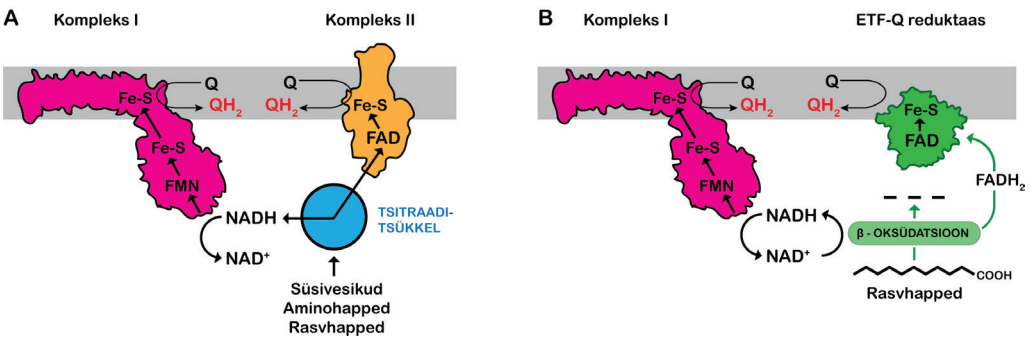
Järjestatud elektronikandurid.



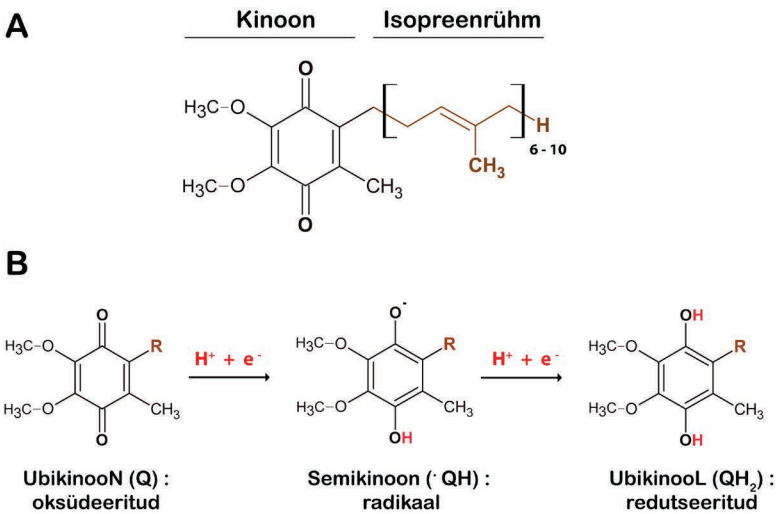
Joonis 9.2. Hingamisahela kompleksid I, II III ja IV ning ATP süntaas mitokondri sisemembraanis. On näidatud elektronide liikumine läbi hingamisahela, kui elektronid sisenevad NADH-lt (paneel A) ja suktsinaadilt (paneel B).

Tabel 9.1. Hingamisahela kompleksid I–IV ja nende koostis

Kompleks	Nimetus ensümaatilise aktiivsuse järgi	Mass (kDa)	Alaüksusi	Kofaktorid
I	NADH: ubikinoon oksüdoreduktaas	850	43	FMN, FeS
II	Suktsinaadi dehüdrogenaas	140	4	FAD, FeS
III	Ubikinoon: tsütokroomi *c* oksüdoreduktaas	250	11	Heemid, FeS
IV	Tsütokroomi *c* oksüdaas	160	13	Heemid, Cu_A, Cu_B



Joonis 9.3. Hingamisahelasse sisenevate elektronide allikad. Elektronid on valdavalt pärit mitokondri maatriksis kulgevatest ainevahetusreaktsioonidest nagu tsitraaditsükkel (paneel A) ja rasvhapete *β*-oksüdatsioon (paneel B). Neis reaktsioonides vabanevad elektronid seotakse kandurites NADH ja $FADH_2$ ning kantakse üle hingamisahela kompleksi I (NADH) või kompleksi II ($FADH_2$) kaudu ubikinoonile.



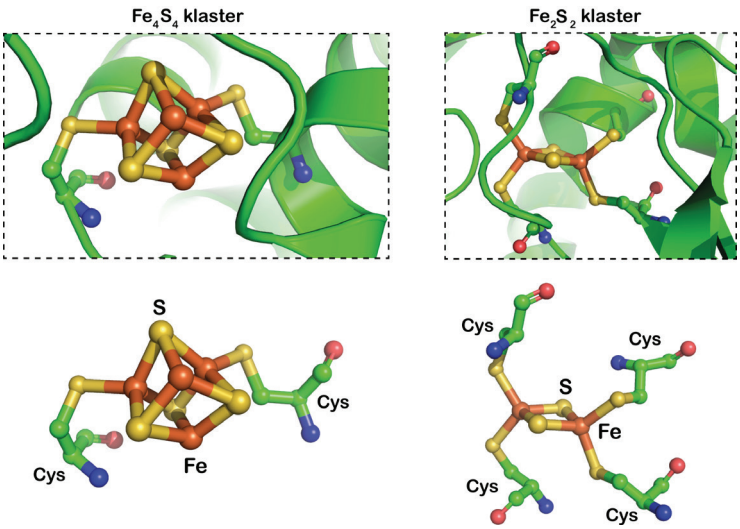
Joonis 9.4. Membraanis difundeeruva elektronikandja ubikinooni üldine keemiline struktuur (paneel A). Kinoonid (lühend Q) koosnevad tsüklilisest kinoonrühmast ja 6–10 isopreenrühma sisaldavast hüdrofoobsest sabast (R), mis hoiab kinoonid lahustunult membraanis. Vastavalt isopreenrühmade arvule, *plastokinoon* on Q_9, *ubikinoon* Q_{10}. Paneel B: kinoonid võivad siduda kas ühe või kaks elektroni. Ühe elektroni sidumise järel moodustub kinoonist semikinoonradikaal ($QH^{\cdot}$), kahe elektroni sidumise järel aga kinool (QH_2). See, et semikinoon võib olla nii väga tugev oksüdeerija (teist elektroni haarates) kui ka redutseerija (oma ainsat elektroni pakkudes), teebki võimalikuks Q-tsükli.

9.2. Elektronikandurid hingamisahelas.

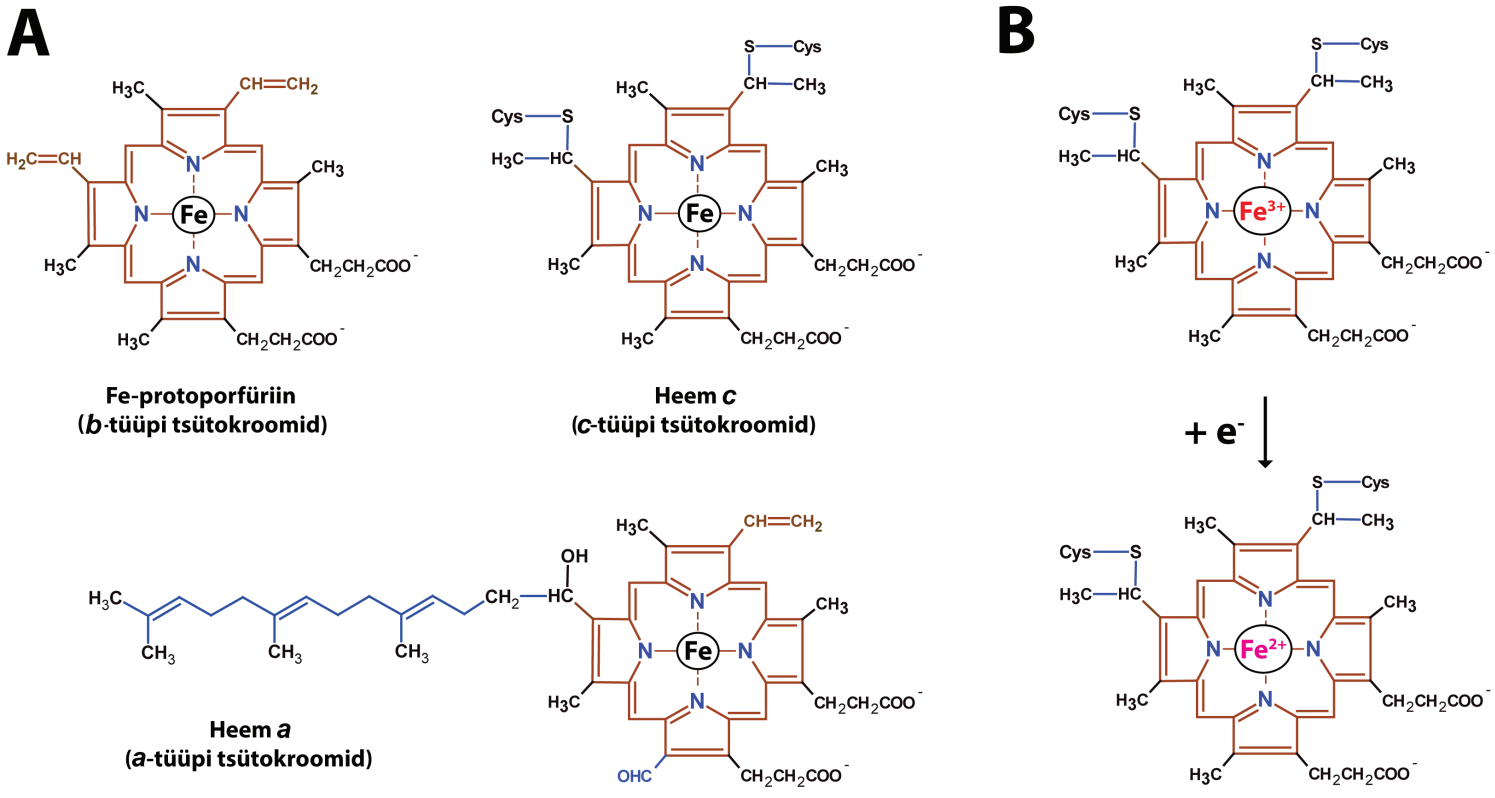
Läbi kompleksides I–IV (tabel 9.1) paiknevate kofaktorite toimub elektronide vool tsitraaditsüklis (samuti rasvhapete β-oksüdatsioonil) tekkinud NADH-lt ja $FADH_2$-lt hapnikule (joonis 9.3).

Aminohapete, rasvhapete ja süsivesikute oksüdatiivsel lagundamisel salvestatakse elektronid peamiselt lahustuval elektronikandjal NADH, mis seejärel difundeerub kompleksi I juurde ja annab ektronid üle sellega seotud kanduritele. Suktsinaadi oksüdeerimisel aga kanduvad elektronid otse kompleksiga II seotud FAD-le. Lisaks kompleksile II võivad FAD sisaldavateks valkkompleksideks olla ka glütserool-3-fosfaadi dehüdrogenaas ja rasvahapete βoksüdatsioonil osalevad ensüümid. Kui kompleksidesse I ja II sisenevad elektronid on pärit mitokondri maatriksis toimuvatest reaktsioonidest, siis glütserool-3-fosfaadi dehüdrogenaas vahendab tsütosoolis kulgevast glükolüüsist elektrone *otse mitokondri sisemembraani välisküljelt*. Komplekside vahel kannab elektrone *ubikinoon*, sageli tuntud ka kui toidulisand koensüüm Q_{10} (joonis 9.4).

Elektronide kiireks edasikandmiseks valguliste superkomplekside sisemuses sobivad raud-väävel-klastrid ehk FeS-klastrid (joonis 9.5). FeS-tüüpi elektronikandjate kasutamise näiteks on kompleksid I ja II, mille sees liiguvad elektronid läbi valkudega kovalentselt seotud FeS-klastrite ubikinoonile (joonis 9.5). Olukorras, kus kinoolilt



Joonis 9.5. FeS-klastrid hingamisahela kompleksi I näitel. Raua aatomid FeS-klastrites on valguga seotud tsüsteiini (Cys) kõrvalahela tioolrühma väävli aatomite kaudu. Suuremates klastrites (vasakul kujutatud Fe_4S_4-klastris) osalevad ka mittevalgulised (anorgaanilised) väävli aatomid. FeS-klastrite nimetuses näidatakse neis olevate Fe aatomite ja S aatomite arv, nt Fe_4S_4 (kompleksi I klaster N3) või Fe_2S_2 (klaster N1a).



Joonis 9.6. Fe-porfüriinrühmad hingamisahela tsütokroomides. Paneel A. Kõik porfüriinid sisaldavad baasüksusena heemirühma, erinevad üksteisest aga selle küljes olevate asendajarühmade poolest. Mõned porfüriinid (nt heemi *c* tüüpi tsütokroomides) võivad olla valguga kovalentselt seotud tsüsteiini jääkide tioolrühmade kaudu. Paneel B. Tsütokroomide elektrone siduvaks ja loovutavaks osaks on heemiga seotud rauaioonid. Et Fe võib olla kas Fe^{3+} (oksüdeeritud) või Fe^{2+} (redutseeritud) kujul, siis seovad ja loovutavad porfüriinid korraga ühe elektroni.

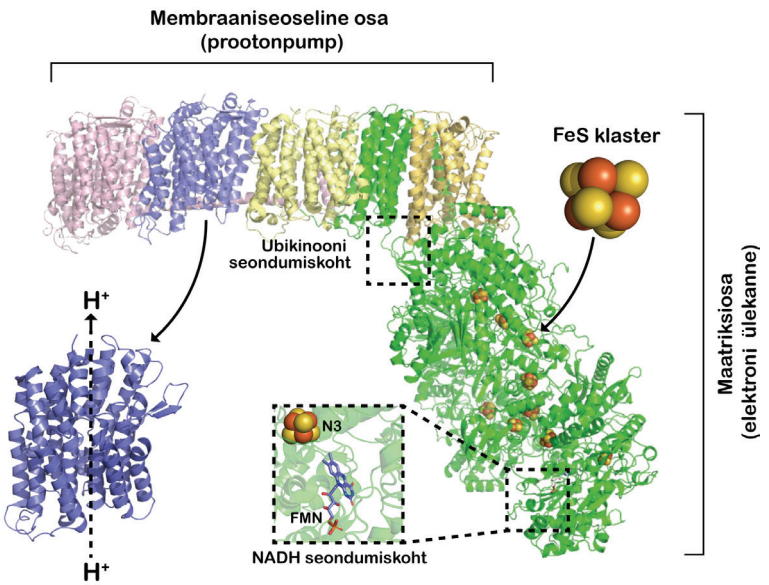
lahkuvad korraga kaks elektroni – nii nagu see toimub Q-tsüklis – kandub üks neist Fe_2S_2-klastrile, teise vastuvõtjaks aga on tsütokroomi heem (joonis 9.6).

9.3. Kompleks I

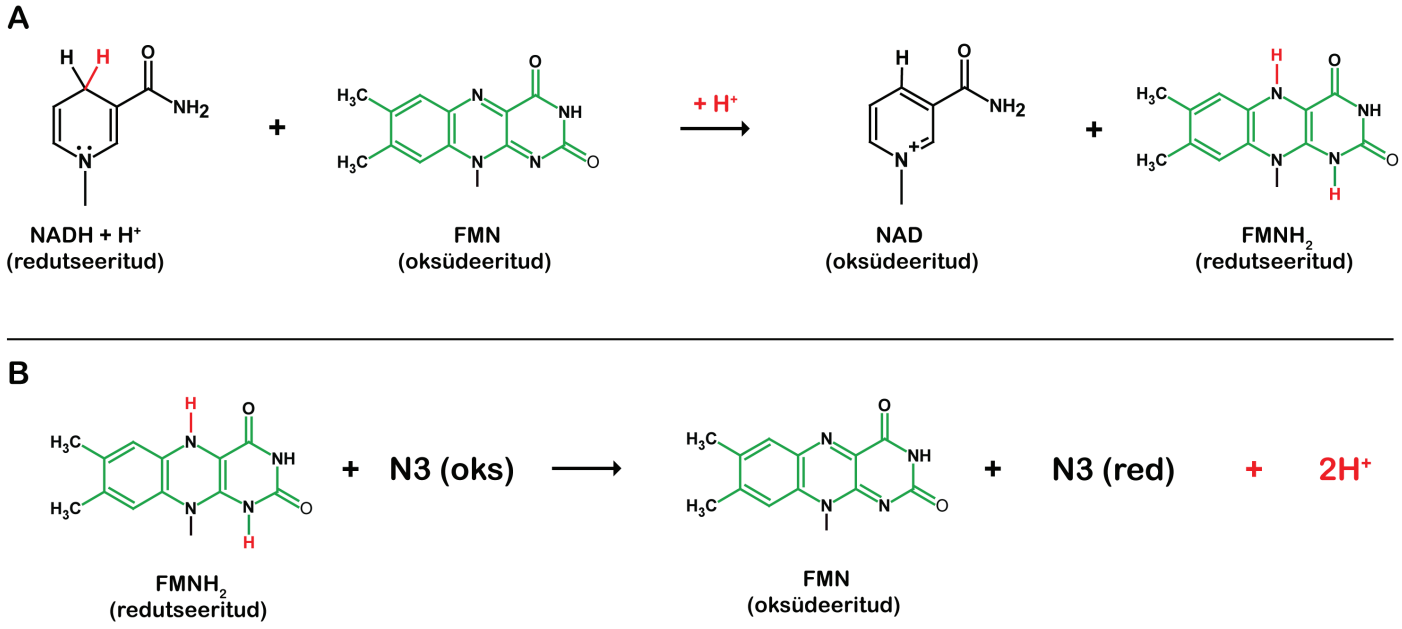
Kompleks I, IUPAC reeglite järgi *NADH: ubikinoon oksüdoreduktaas*, katalüüsib vastavalt oma nimetusele kahe elektroni järjestikust ülekannet NADH-lt membraanis paiknevale ubikinoonile (Q) järgmise võrrandi järgi:

$$NADH + H^+ + Q \rightarrow NAD^+ + QH_2 \quad (9.2)$$

Kompleks I on hingamisahela kompleksidest kõige suurem, sisaldades 43 valgulist alaüksust ja omades molekulmassi 850 kDa (850 000 g mol^{-1}!). Ülejäänud hingamisahela kompleksidest erineb ta ka oma ruumilise ülesehituse poolest. Püstolit meenutavas kujus on selgesti eristatavad prootoneid pumpav membraanseoseline osa ja maatriksisse ulatuv osa, milles toimub elektronide ülekandumine NADH-lt ubikinoonile (joonis 9.7).



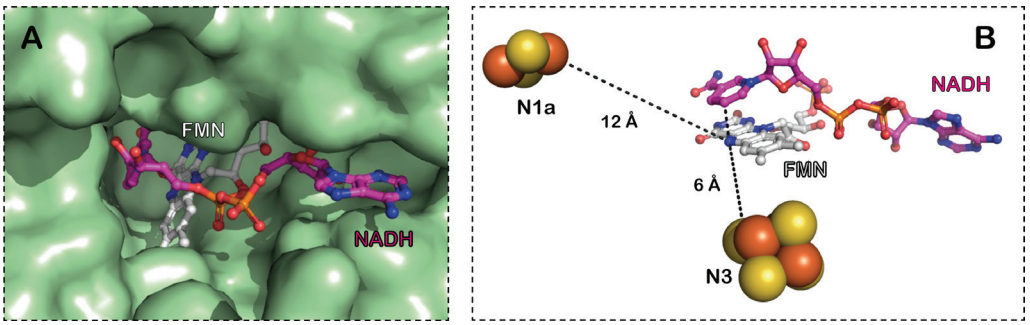
Joonis 9.7. Hingamisahela kompleksi I üldine struktuur. Kompleks I koosneb membraani ankurdatud (membraanseoselisest) osast, mis pumpab prootoneid, ning maatriksisse ulatuvast osast, kus NADH-lt liiguvad elektronid läbi flaviinmononukleotiidi FMN ja erinevate FeS-klastrite ubikinoonile. Ubikinooni seondumistasku paikneb membraani maatriksipoolse pinna tasandil. Joonisel kujutatud kompleks I isoleeriti termofiilsest arhebakterist *Thermus thermophilus* (PDB ID: 4HEA), kuid on üldjoontes sarnane eukarüootse kompleksiga I.



Joonis 9.8. NADH ja FMN vaheline redoksreaktsioon kompleksis I. Paneel A: kahe elektroni ja kahe vesiniku ülekanne NADH-lt kompleksi I esimesele elektronikandjale FMN. Paneel B: elektronide ülekanne redutseeritud $FMNH_2$-lt esimesele FeS-klastrile N3.

Kuigi võrrandist 9.2 võib aru saada, nagu kanduks ubikinooni redutseerimisel koos elektronidega üle ka NADH-lt pärit vesinikuaatom, pole see siiski nii. NADH vesinikuaatom –tegelikult hüdriidioon H^- – lülitub küll esmase elektronaktseptori flaviinmononukleotiidi FMN koostisesse, kuid $FMNH_2$-lt liiguvad läbi FeS-klastrite ubikinoonile ühekaupa edasi ainult elektronid (sellest tuleb allpool lähemalt juttu). Ubikinooni redutseerimise reaktsiooniks $Q + 2e^- + 2H^+ \rightarrow QH_2$ vajaminevad prootonid tulevad maatriksist. $FMNH_2$ taasoksüdeerimise käigus vabanev algselt NADH-lt pärit prooton aga jõuab tagasi maatriksisse (joonis 9.8).

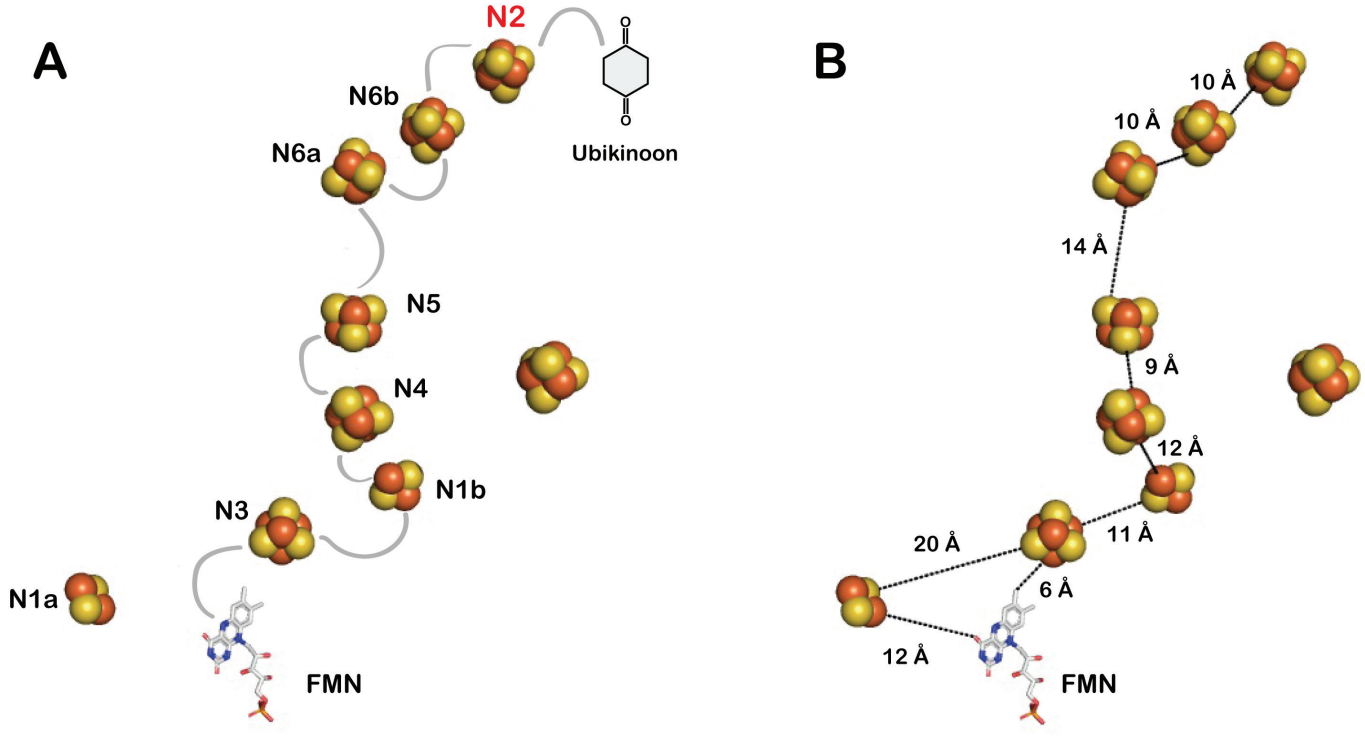
Elektronide teekond algab üleminekuga NADH-lt valkkompleksiga mittekovalentselt seotud flaviinmononukleotiidile FMN ning sealt edasi läbi seitsme FeS-klastri (joonised 9.9 ja 9.10).



Joonis 9.9. NADH seondumistasku kompleksi I maatriksosas. Selles satub NADH umbes 3 Å kaugusele FMN isoalloksasiinrühmast ja NADH kaks elektroni liiguvad koos prootoniga vähem kui 90 mikrosekundi jooksul FMN koosseisu, elektronid aga sealt edasi raud-väävelklastritele. Kahte neist klastritest ongi joonisel kujutatud, nende rollist teeme juttu allpool.

Need paiknevad üksteise järel nii, et kahe järjestikuse klastri vahemaa ei ületa 14 Å (joonis 9.10) – see vahemaa on veel küllalt lühike, et tagada elektronide kiire liikumine klastrilt klastrile nn Marcuse mehhanismi abil (Kanada keemiku Rudoph A. Marcuse, s 1923, Nobeli keemiaauhind 1992 järgi).

Et see liikumine on tõepoolest kiire, seda näitavad elektroni paramagnet-resonants-spektroskoopia (EPR) mõõtmised, mille kohaselt enamiku klastrite vahel kulub elektronil liikumiseks aega umbes 1 mikrosekund. Erandiks on siin elektroni ülekanne klastrilt N5 klastrile N6a, mis tulenevalt nende klastrite keskmisest suuremast vahemaast võtab aega umbes 100 mikrosekundit. Seega kulubki elektronil NADH-lt ubikinoonile jõudmiseks kokku umbes 100 µs. Ubikinooni (UQ) redutseerimisreaktsioon ubikinooliks (UQH_2) on elektronide liikumisega võrreldes 50–100 korda aeglasem, kulutades ligi viis millisekundit. Nii et kompleksi I

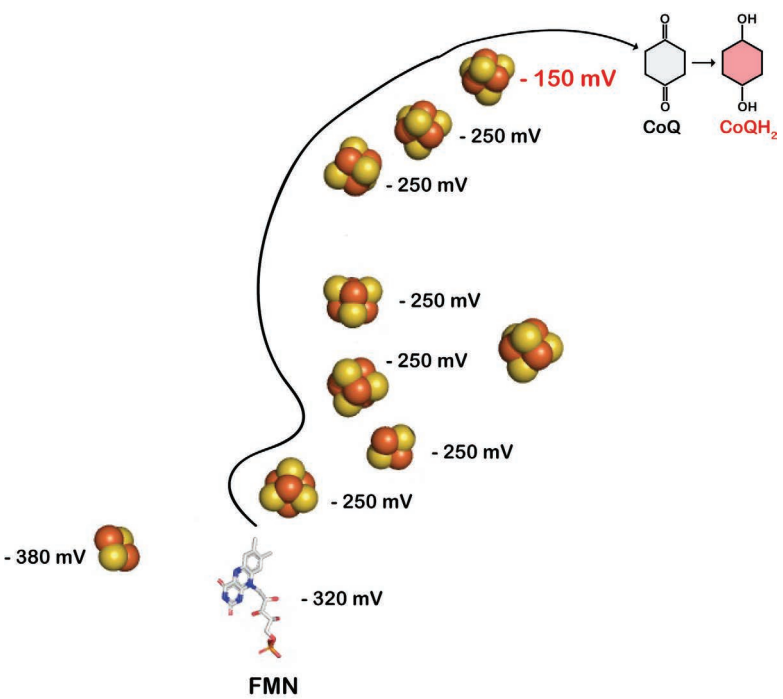


Joonis 9.10. Paneel A: FeS-klastrite paigutus kompleksis I. Halli joonega on näidatud elektroni teekond FMN-ilt FeS-klastrite kaudu ubikinoonile. Paneel B: klastrite lähestikune (alla 14 Å) paigutus tagab elektroni ülekande FMN-ilt ubikinoonile vähem kui saja mikrosekundiga.

töökiirust ei piira mitte elektronide liikumine redokskandjate vahel, vaid just UQ redutseerimine.

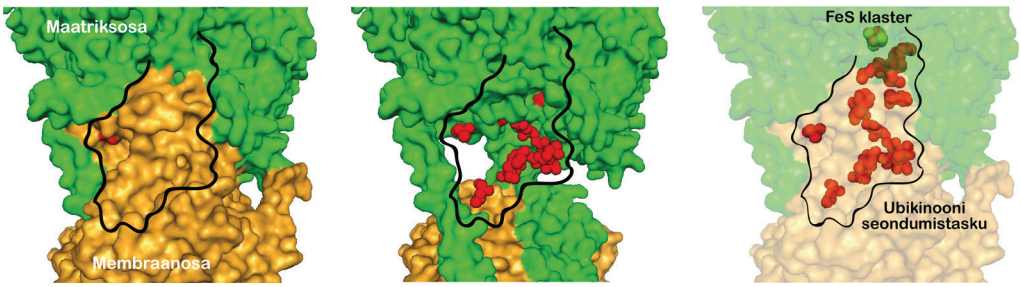
Teades aga, et fotosüsteemis II toimub plastokinooni redutseerumine kiiremini kui millisekundiga, võime arvata, et see poleks aeglasem ka kompleksis I, kui elektroni ülekandega paralleelselt ei toimuks mingid aeglased protsessid – milleks esimene kandidaat on muidugi prootonitransport. Sellest tulenevalt on kompleks I oma töö käigus keskmiselt suhteliselt redutseeritud olekus, millega kaasnevad organismi jaoks omad ohud, millest hiljem natuke räägime.

Lisaks soodsale vastastikusele paigutusele on kompleksi I FeS-klastrid korrapäraselt järjestatud ka oma redoksomaduste järgi – tugevamad redutseerijad NADH seondumistaskule lähemal, järjest nõrgemad redutseerijad aga ubikinooni seondumistasku poole (joonis 9.11). Elektronide ülekandeahela alguses on kõige kõrgemalt negatiivse redokspotentsiaaliga FMN/$FMNH_2$ redokspaar (E^0 = –320 mV), temast edasi aga vähem negatiivse redokspotenstiaaliga –250 mV raud-väävel-klastrid N3, N1b, N4, N5, N6a ja N6b ning viimaks neist veel positiivsema redokspotentsiaaliga, –150 mV, klaster N2. Viimaselt liiguvadki elektronid umbes viie millisekundi jooksul ubikinoonile, mille standard-redokspotentsiaal on +45 mV.



Joonis 9.11. Elektronikandjad on kompleksis I järjestatud oma kasvavate (energeetiliselt langevate) redokspotentsiaalide järgi. Kinooli/kinooni paari standard-redokspotentsiaal on +45 mV.

Redutseeritava ubikinooni molekuli seondumistasku asetseb umbes membraanseoselise ja maatriksisse ulatuva osa piirpinnal (joonis 9.12). See ligi 30 Å pikkune seondumistasku paikneb valgu sisemuses, peites ubikinooni peaaegu täielikult väliskeskkonna eest. Niisugune disain peaks hõlmama ka võimalust seda taskut ubikinooni seondumise ja ubikinooli dissotsieerumise tarbeks kontrollitult avada. Et aga struktuuribioloogidel ei ole avatud seondumistaskuga kompleksi I vorme seni tuvastada õnnestunud, siis võib see kinoon olla ka jäigalt fikseeritud, nii nagu seda on Q_A fotosüsteemis II.



Joonis 9.12. Ubikinooni seondumistasku kompleksis I. Seondumistasku paikneb membraanseoselise ja maatriksisse ulatuva osa piirpinnal ning on kompleksi sisemusse peidetud – võimalik et vältimaks topeltredutseeritud ubikinooni kiiret protoneerumist. Punasega on tähistatud ubikinooniga kontakteeruvad aminohapped kompleksis I.

Võimalik, et ubikinooni peitmine kompleksi I sisemusse aitab vältida selle kiiret protoneerimist pärast redutseerumist, näiteks selleks, et topeltlaenguga UQ^{2-} elektrivälja energiaga tõugata prootonite transporti. See tähendaks siis, et just nimelt kahe prootoni tõmbumine läbi eriliste prootonikanalite tugeva negatiivse laenguga ubikinooli suunas oleks see jõud, mis kompleksi konformatsiooni muutes aitab veel neljal prootonil membraani läbida.

NADH kaks elektroni ei saa kanduda ubikinoonile siiski mitte korraga, vaid ühekaupa, sest FeS-klaster kannab korraga vaid ühe elektroni, pendeldades Fe^{2+} ja Fe^{3+} vormi vahel. Selline ühe-elektroniline ülekandemehhanism on probleemne kahel põhjusel. Esiteks, NADH kahe elektroni arvel täielikult redutseeritud flaviinmononukleotiid $FMNH_2$ muutub pärast ühe elektroni äraandmist klastrile N3 keemiliselt väga reaktsioonivõimeliseks flavosemikinoonradikaaliks $FMNH^{\bullet}$. See radikaal aga võib hapniku O_2 redutseerida superoksiidradikaaliks $O_2^{-\bullet}$ ja nii tõsta rakule kahjulike reaktiivsete hapnikuühendite taset. Niisamuti tuleb vältida ubikinoonil semikinooni seisundit, mis on samuti väga tugev reduktant või oksüdant.

Flavosemikinooni seisundi vältimiseks paikneb FMN läheduses (ligi 12 Å kaugusel) üks elektronide ülekandeahelast eraldiseisev FeS-klaster N1a. Arvatakse, et selle klastri roll seisnebki üksiku ohtliku elektroni ajutises hoiulevõtmises $FMNH^{\bullet}$ radikaalilt. Kui FMN esimene elektron on järgnevalt N3 klastrilt juba ahela järgmistele komponentidele liikunud ja see on valmis FMN-ilt vastu võtma järgmist elektroni, annab N1a klaster hoiule võetud elektroni üle FMN-semikinoonse seisundi N3 klastrile, kust see jätkab teekonda ubikinoonini viivasse ülekandeahelasse. Huvitaval kombel pole aga ahela kinoonipoolses otsas teada sarnast elektronikandurit, mis paikneks nii, et kaks elektroni saaksid kinoonile korraga üle kanduda. See võib tähendada, et just semikinooni radikaalseisund on tähtis prootonite transpordiga kaasnevate konformatsioonimuutuste tõukejõud.

9.4. Prootoni transpordi hüpoteetiline mehhanism kompleksis I

Eksperimentaalselt on näidatud, et kahe NADH-lt tuleva elektroni ülekandega ubikinoonile kaasneb nelja prootoni pumpamine mitokondri maatriksist membraanidevahelisse alasse. Põhimõtteliselt peaks elektronide ülekandeprotsessis vabanev energia käivitama prootonite pumba, aga energia ülekande mehhanism kompleksi elektrone kandvalt maatriksisse ulatuvalt osalt membraanseoselisse prootoneid transportivasse osasse on praegu veel teadmata.

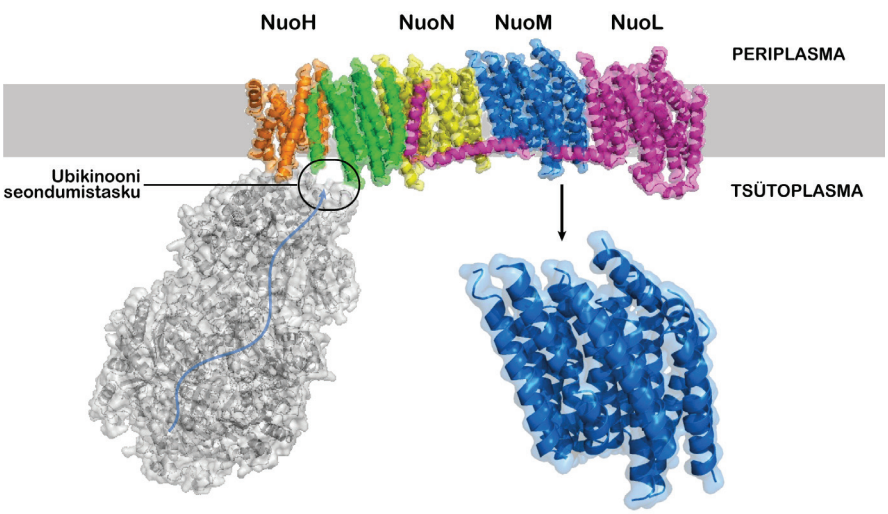
Kompleksi I membraanseoseline osa koosneb α-helikaalse struktuuriga valkudest, millest kolm on homoloogsed *bakteriaalsete* Na^+/H^+ *antiporteritega* – need on valgud, mis on võimelised ioone eri suundades läbi membraani pumpama. On üsna tõenäoline, et prootonite pumpamine kompleksis I toimub just nende valkude vahendusel, kuid arvestada tuleb olulist erinevust. Antiporter nimelt toimib neutraalselt, liigutades kahte iooni omavahel vastupidises suunas. Kompleks I aga pumpab ainult prootoneid, sellega elektriliselt energiseerides mitokondri membraani. Ühes oma töötsükli etapis avavad seda tüüpi membraanpumbad oma kanalid membraanist ühel pool paiknevatele prootonitele, sidudes need aminohapete kõrvalahelatele. Seejärel teevad nad mingi välise energia arvel (paljudel juhtudel on selleks ATP hüdrolüüs) läbi struktuurimuutuse, mille tulemusena tõugatakse seotud prootonid eemale membraani vastaspoolel – seda tänu pK suurele langusele sidumistaskus.

Praeguste arusaamade kohaselt pärineb kompleksis I pumpasid käitav energia ubikinooni redutseerimise reaktsioonist. Kuna aga ubikinooni seondumistaskut ja membraanseoselisi alaüksusi lahutab vahemaa 100–150 Å (see vahemaa vastab 65–97 üksteisele järgneva süsinik-süsinik-sideme kogupikkusele), ei ole ubikinooni redutseerimine ja prootonite liigutamine omavahel ühendatud vahetu keemilise reaktsioonimehhanismi kaudu. Signaal selle kohta, et ubikinoon sai

redutseeritud ja nüüd on aeg prootoneid läbi membraani kanda, jõuab pumpavate alaüksusteni läbi kooskõlastatud konformatsiooniliste muutuste.

„Konformatsiooniline muutus" on üks molekulaarbioloogia enimpruugitud termin, aga kahjuks jääb tema üksikasjalik sisu sageli ähmaseks, olles tähenduselt enam-vähem samaväärne „ruumilise kuju muutumisega". Selline ähmasus on paratamatu, sest see, kui täpselt me valgumolekulide erinevate osade liikumist üksteise suhtes näeme, oleneb sellest, kui paljusid erinevaid struktuuriolekuid teadlased biokeemiliste meetoditega tekitada suudavad ja kui suure lahutusvõimega neis peendetaile näha saab. Mida mahukamate valkkompleksidega tegemist on, seda keerulisemad on nii biokeemilised eraldamisprotseduurid kui ka molekulide struktuuri selgitamine – olgu siis röntgenkristallograafia või krüogeense elektronmikroskoopia abil. Membraanivalgud on siin veel eriline pähkel, sest kogu protseduuri käigus tuleb nad hoida neile koduses membraanisarnases keskkonnas. Nii tulebki nentida, et ka nende ridade kirjutamise ajal on ubikinooni redutseerimist ja prootonite pumpamist ühendavate konformatsiooniliste muutuste üksikasjad lahtised: enamik teaduskirjanduses leiduvatest mudelitest kujutab endast väheste struktuuri momentvõtete põhjal välja mõeldud nutikaid spekulatsioone.

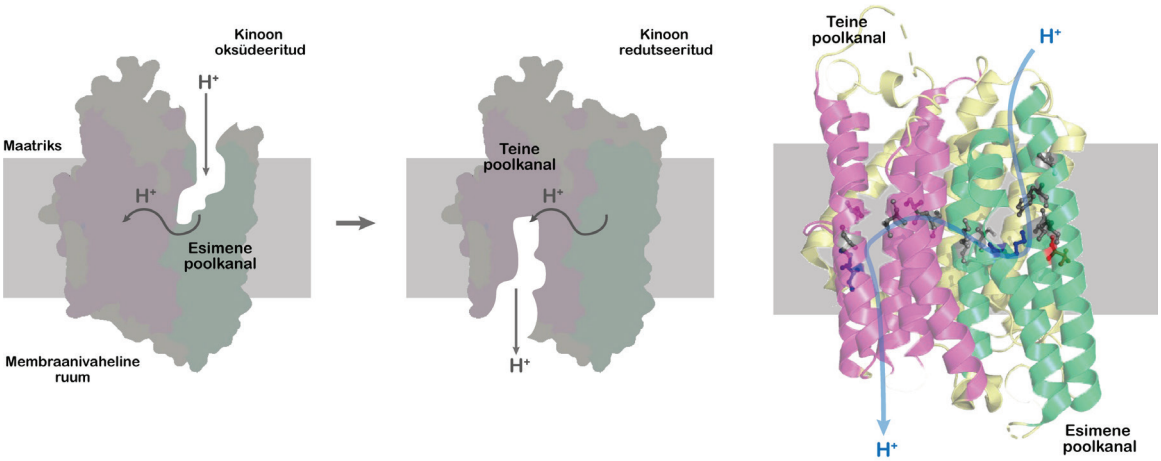
Kompleksis I toimuvat selgitavad momentvõtted on seni saadud soolebak-



Joonis 9.13. Kompleksi I struktuur soolebakterist *Escherichia coli*. Bakteri sisembraanis paiknevad kompleksi I alaüksused transpordivad prootoneid gram-negatiivse *E. coli* tsütoplasmast periplasmasse. Oma aminohappeliselt järjestuselt on need valgud homoloogsed bakteriaalsete Na^+/H^+ antiporteritega. Kuigi neis on päristuumsete organismidega võrreldes vähem alaüksusi, on *E. coli* kompleksi tuumikkomponendid väga sarnased päristuumsete organismide omadega.

teriga *Escherichia coli* ja soojalembese arhebakteriga *Thermus thermophilus*. Kuigi bakter ei tundu olevat eriti asjakohane mudel inimorganismi kohta, on evolutsiooniliselt väga iidse hingamisahela komplekside tuumikosad elusloodu erinevates riikides siiski üsna ühesugused, mistõttu tasub eelnevate positiivsete kogemuste põhjal loota, et batsillist pärit info on kohane ka inimese puhul. Igatahes paistab neist analüüsidest, et neljast kompleksi I läbivast prootonist liiguvad kolm üsna sarnaseid radu mööda läbi juba mainitud Na^+/H^+ antiporteri homoloogi, neljas aga siiski pisut erinevat rada mööda.

Kõik kolm valku on tüüpilised transmembraansed valgud, koosnedes valdavalt α-heeliksitest ja neid ühendavatest kindla ruumilise struktuurita lingudest (joonis 9.13). Kaheksa sellist heeliksit jagunevad neljakaupa kaheks nn poolkanaliks (joonis 9.14). Esimene poolkanal avaneb bakteri tsütosooli poole (see vastab mitokondri maatriksile), teine poolkanal aga periplasma poole (see vastab membraanidevahelisele alale).



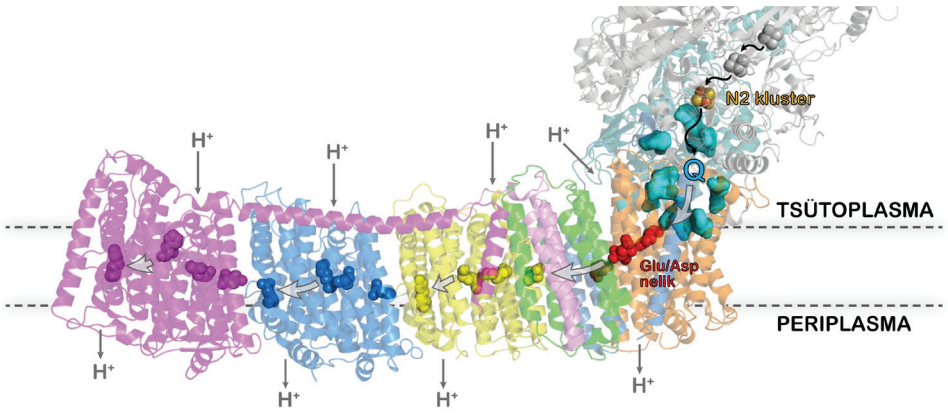
Joonis 9.14. Kompleksi I prootonipumpade tööpõhimõte *E. coli* näitel. Prootonipumbad koosnevad kümmekonnast α-heeliksist, millest moodustuvad kaks poolkanalit – üks tsütoplasma, teine periplasma poole avanev. Nende perioodiliselt avanedes ja sulgudes toimubki prootonite liikumine. Parempoolsel paneelil on kujutatud aminohapete kõrvalahelad, mida mööda hüpates prootonid kanalites liiguvad (helesinine joon).

Need kaks poolkanalit ei asu päris teineteise vastas, vaid on valgu sees nihutatud. Vastavalt suhteliselt kaugel asuva ubikinooni redoksolekule on poolkanalid vaheldumisi avatud või suletud. Näiteks kui ubikinoon on oksüdeeritud, on avatud bakteri tsütosoolipoolne poolkanal, periplasmapoolne kanal aga on suletud. Elektronide jõudmisel ubikinoonini vallandub selle seondumistaskust konfor-

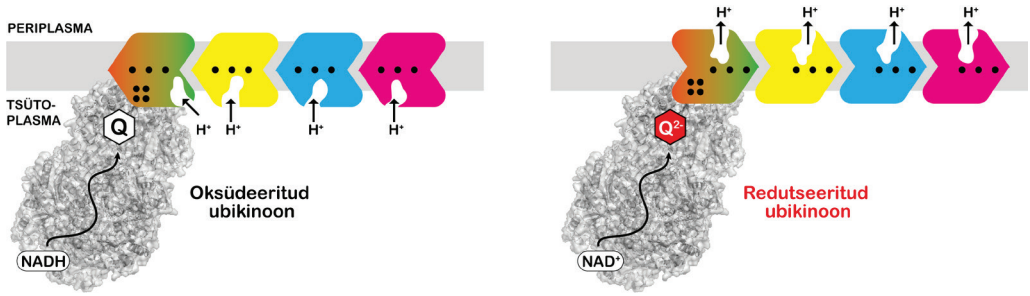
matsiooniline muutus, mille tagajärjel muutub membraanpumapade ruumiline struktuur niimoodi, et tsütoplasmapoolne poolkanal sulgub, periplasmapoolne poolkanal aga avaneb. Algselt tsütoplasmapoolse poolkanaliga seotud ja sinna lõksu jäänud prooton liigub ubikinooni redutseerimise järel periplasmapoolsesse poolkanalisse ja sealtkaudu periplasmasse. Loomulikult ei liigu prooton läbi valgu iseseisvalt üksiku vaba prootonina, vaid käib kogu oma teekonna vältel erinevate aminohapete kõrvalahelate vahel käest kätte.

Niisugune on ettekujutus prootonikanalite avanemisest ja sulgumisest. Kuidas aga liigub informatsioon ja energia 100–150 Å eemal paiknevast ubikinooni seondumistaskust nende membraanivalkudeni? Kahe elektroni vastuvõtmise järel omandab ubikinoon negatiivse topelt-laengu. Nagu mäletame, fotosüsteemis II protoneerub vastredutseeritud plastokinoon otsekohe, haarates prootonid stroomast. Kompleksis I aga on seondumistasku maatriksist nii hästi isoleeritud, et ubikinooli protoneerumine on vähemalt aeglane, kui mitte võimatu. Ubikinoolile kauemaks jääv negatiivne laeng tõukab temast eemale seondumistasku lähedal paiknevat, samuti negatiivset laengut kandvat kolmest glutamiinhappe (Glu) ja ühest asparagiinhappe (Asp) molekulist koosnevat aminohappenelikut kompleksi I membraanseoselises alaüksuses NuoH (joonis 9.15).

See aminohappenelik on aga algus NuoH alaüksusi kuni viimaseni läbivast laetud aminohapete rivist. Kinoonile tekkinud negatiivne laeng tõukab eemale Glu/Asp aminohappeneliku, see omakorda talle rivis järgnevad aminohappejäägid. Laetud aminohappejääkide ümberrivistumine piki kompleks I membraanosa ilmselt kordamööda avab ja suleb membraanivalkudes asuvad poolkanalid. Laetud aminohapete rivi nihkumisega kaasneb ka prootoneid käest kätte and-



Joonis 9.15. Protoneerumata ubikinool tõukab oma negatiivse laenguga eemale Glu/Asp aminohappenelikut, millest saab alguse membraanseoselisi alaüksusi läbiv konformatsioonimuutuse laine.



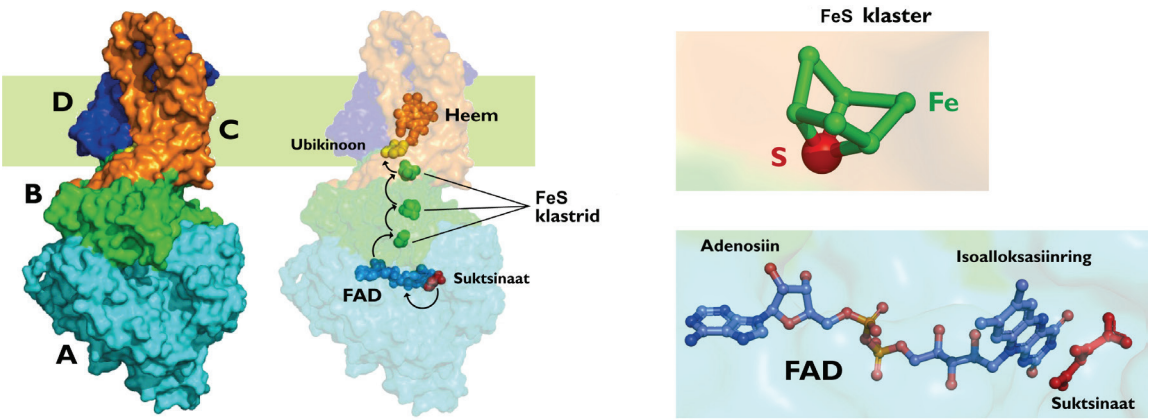
Joonis 9.16. Laetud aminohappejääkide rivi nihkumine piki kompleksi I membraanosa kordamööda avab ja suleb membraanivalkudes asuvad poolkanalid.

vate aminohappejääkide prootoni sidumise võime perioodiline muutumine (joonis 9.16).

Eespool kõnelesime hüpoteetilisest võimalusest, et kinooli protoneerumine võib olla seotud sellesama konformatsioonilise muutusega. Kui see siiski ei ole konformatsioonilise muutuse põhjus, siis võib see olla selle tagajärg, sest ubikinooli seondumistasku peab ju avanema ja prootonid maatriksist sisse laskma. Seda muidugi juhul, kui sidumistaskus olev kinoon ei funktsioneeri sarnaselt Q_A-ga fotosüsteemis II, kuid siis tekib küsimus, kuidas liiguvad elektronid edasi – kus on pöörduvalt seonduv Q_B?

9.5. Kompleks II

Kompleksi II kohtasime *suktsinaadi dehüdrogenaasi* nime all juba tsitraaditsükli peatükis, kus ta katalüüsis suktsinaadi oksüdeerimist fumaraadiks. Hingamisahela obligatoorse komponendina on suktsinaadi dehüdrogenaas seetõttu ainus membraanseoseline tsitraaditsükli ensüüm. Võrreldes hiiglasliku kompleksiga I, on 140 kDa molekulmassiga kompleks II suhteliselt tagasihoidlik, koosnedes üksnes neljast valgulisest alaüksusest (joonis 9.17). Kompleksi II maatriksipoolne osa sisaldab seondumistaskut suktsinaadile (alaüksuses A), mis annab oma elektronid esmalt ära sama alaüksusega seotud vahekandjale FAD. Sellelt liiguvad elektronid läbi erinevate FeS-klastrite ubikinoonile, kattes oma teel ligi 40 Å pikkuse vahemaa. Kuna suktsinaadi ja ubikinooni redokspotentsiaalide vahe ei taga piisavat energiat prootonite liigutamiseks, siis ongi kompleks II ainus hingamisahela kompleks, milles prootonite pumpamist ei toimu. Küll aga saab kompleksis II hingamisahelasse sisenevate elektronide arvel liigutada prootoneid kompleksides III ja IV, milles sisalduvate elektronikandjate redokspotentsiaal on suktsinaadi redokspotentsiaalist piisavalt palju positiivsem.



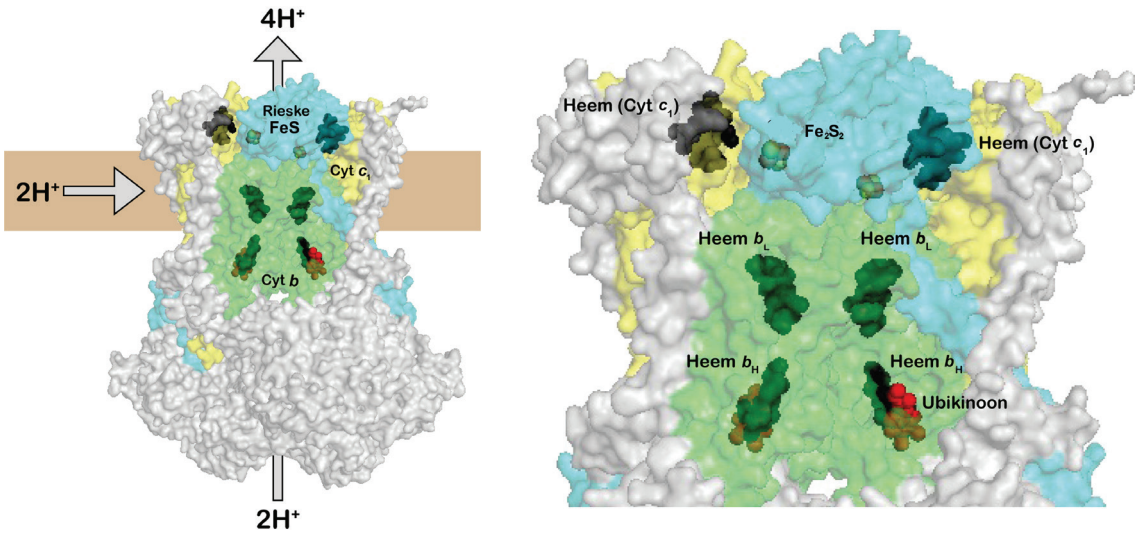
Joonis 9.17. Kompleksi II siseehitus ja elektronikandjad.

Kuigi kompleks II sisaldab lisaks FeS-klastritele ja FAD-le ka heemirühma (joonis 9.17), ei ole see vahendajaks elektronide ülekandes suktsinaadilt ubikinoonile, vaid tema ülesanne võib olla ajutiselt ladustada esimene ubikinoolile saabuv elektron, et see siis tagasi kanda koos järgmise FeS-kompleksilt saabuva elektroniga. Tuletame meelde, et kinoonid võtavad kergesti vastu kaks elektroni korraga, semikinooni pooleldi redutseeritud seisund on aga väga ebastabiilne (kõrge energiatasemega), püüdes oma elektronist kas vabaneda (olla reduktant) või haarata sellele kaaslane (olla oksüdant). *Paraganglioom* nimelist pärilikku haigust põhjustab mutatsioon kompleksi II selles alaüksuses, millega seondub eelmainitud heemirühm.

9.6. Kompleks III

Kompleks III, mille nomenklatuurikohane nimetus on *ubikinoon: tsütokroom c oksüdoreduktaas,* lühendatult *tsütokroom* bc_1 *kompleks* või Cyt bc_1, katalüüsib ubikinoolilt (UQH_2) saabuvate elektronide ülekannet tsütokroomile *c*, mis kannab need siis edasi kompleksile IV (joonis 9.18). Ka kompleksis III on elektronide transport paardunud prootonite ülekandega mitokondri maatriksist membraanidevahelisse ruumi, kuid elektroni-prootoni koostranspordi mehhanism erineb sellest, mis arvatakse olevat kompleksis I. Siin toimub see niisamuti nagu kloroplasti tsütokroom b_6f kompleksiski.

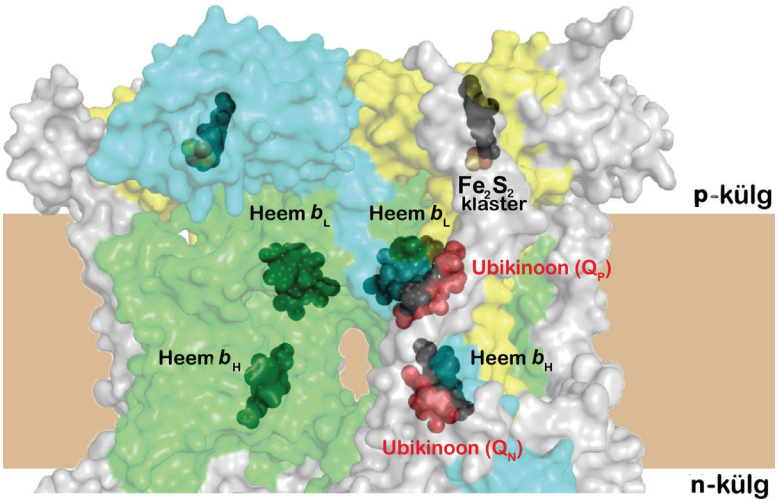
Ka kompleksi III ehk Cyt bc_1 molekulaarstruktuur on sarnane kloroplasti tsütokroomi b_6f kompleksi struktuuriga. Tegemist on homodimeeriga, mille kahest sarnasest poolest kumbki koosneb mitmest alaüksusest (tabel 9.1). Kummaski neist on elektronikandjaks kolm heemi ja



Joonis 9.18. Kompleksi III homodimeerne struktuur puna-džunglikanast (*Gallus gallus*; PDB ID: 3H1H). Mitokondri sisemembraani väliskülg (membraanidevahelise ruumi poolne) asub joonisel üleval, umbes heemi b_L ja FeS-kompleksi vahel. Membraani sisekülg (maatriksipoolne) asub heemist b_H allpool. Joonisel on näidatud olulisemad elektronikandjad ja kompleksile elektrone ning prootoneid tarniv ubikinool, mis difundeerub membraanis.

üks Fe_2S_2-kompleks, nn *Rieske kompleks* (joonis 9.18). Kaks heemidest on organiseerunud *b*-tüüpi tsüktokroomidena, kolmas aga moodustab *c*-tüüpi tsütokroomi c_1 (kloroplasti elektronitranspordiahelas tähistati seda Cyt *f*). Cyt bc_1 kompleksi funktsioon on oksüdeerida ubikinooli, UQH_2, mis eelnevalt redutseerus kompleksis I ja sidus endaga prootonid membraani siseküljelt, maatriksist. UQH_2 oksüdeerumine Cyt bc_1 kompleksis toimub membraani väliskülje (membraanidevahelise ruumi) lähedal asuvas sidumistaskus, mille tulemusena prootonid eralduvad membraanidevahelisse ruumi. Elektronid kanduvad Cyt bc_1 kompleksiga seotud Rieske Fe_2S_2 ja tsütokroomi Cyt c_1 kaudu membraanide vahel vesikeskkonnas difundeeruvale väikevalgule *tsütokroom c*, milles elektronikandjaks on samuti *c*-tüüpi heem.

Nii et juttu tuleb kahest tsütokroomist *c*: Cyt c_1 on seotud Cyt bc_1 kompleksiga, aga Cyt *c* on membraanidevahelises ruumis difundeeruv elektronikandja valk, millega analoogset rolli taimede fotosünteesis täidab plastotsüaniin. Edaspidise käsitluse kergendamiseks teeme niisamuti nagu fotosünteesis Cyt b_6f kompleksi kirjeldades (joonis 5.37) – räägime tema positiivsest ja negatiivsest poolest, kus positiivne on mitokondris membraanidevaheline ala, kuhu prootonid eralduvad, negatiivne aga maatriksipoolne ala, kust prootoneid seotakse (fotosünteesis on positiivne tülakoidi luumen, negatiivne



Joonis 9.19. Ubikinooni/ubikinooli seondumistaskud Q_p ja Q_n kompleksis III. Membraani väliskülje (p-külje) lähedal paiknevasse taskusse Q_p satub äsja kompleksilt I või II saabunud ubikinool (UQH_2), mis Fe_2S_2-klastri kaudu loovutab ühe elektroni tsütokroomile c_1 (vt joonis 9.18), teise aga heemi b_L kaudu heemile b_H. Oksüdeerunud ubikinoon liigub maatriksipoolsesse taskusse Q_n, kus taandub järgneva kinooli oksüdeerudes taskus Q_p.

aga kloroplasti strooma). Näiteks UQH_2 sidumistaskud on tähistatud vastavalt Q_p (membraani väliskülje lähedal) ja Q_n sisekülje lähedal (joonis 9.19)

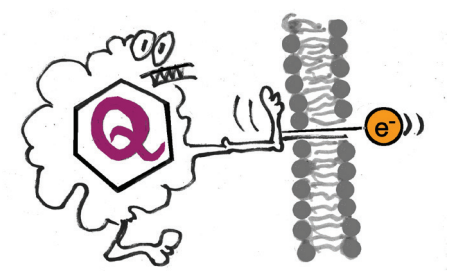
Ubikinooli oksüdeerimine Q-tsüklis algab äsja kompleksilt I (või II) saabunud UQH_2 seondumisega Q_p taskus, kus üks tema redutseerunud hapnikest paikneb lähedal Rieske Fe_2S_2 kompleksile, teine aga lähedal madala redokspotentsiaaliga tsütokroomile b_L (joonis 9.19). Oksüdeerunud Rieske kompleks tõmbab UQH_2 ühte elektroni tugevasti enda poole, niisamuti nagu see toimus elektroni ülekandel Cyt b_6f kompleksis. Ubikinooli sümmeetria tõttu tähendab ühe elektroni ja sellega seotud prootoni lahkumine teise elektroni reduktsioonivõime suurt tõusu, nii et osutub võimalikuks tema üleshüpe energeetiliselt kõrgemal tasemel olevale tsütokroomile b_L.

Edasises aga peab elektroni ülekandeprotsess erinema Cyt b_6f juures kirjeldatust. Põhjus on selles, et Cyt b_6f koosseisus oli kindlaks tehtud lisa-tsütokroom *c*, mis paikneb heemi b_H läheduses, mitokondri Cyt bc_1 koosseisus seda aga leitud ei ole. Kui Cyt b_6f puhul eeldasime, et Q-tsükli eelmiselt ringilt järele jäänud elektron resideerub lisa-tsütokroomil *c* ja nüüd koos heemile b_H äsja saabunud elektroniga asustavad need kaks reaktsioonitaskus Q_n ootava kinooni samaaegselt, siis mitokondris Q-tsükkel niimoodi toimida ei saa.

Tavaliselt eeldatakse, et eelmiselt ringilt pärinev elektron on juba ootel Q_n reaktsioonitaskus oleval semi-ubikinoo-

nil, redutseerides selle ühepoolselt. See aga on energeetiliselt probleemne, sest seesama elektron alustas oma ringkäiku semi-ubikinoonilt Q_p reaktsioonitaskus, läbis membraani vastusuunalise potentsiaalivahe, langedes heemilt b_L heemile b_H, ja omab ikka veel piisavalt energiat, et ühepoolselt redutseerida kinoon Q_n reaktsioonitaskus. See tähendaks, et semikinoon redutseerib teise kinooni semikinooniks, olles vahepeal kaotanud osa energiat membraani elektrivälja läbimisele.

Pigem võiks Q-tsükli seda etappi visualiseerida nii, et eelmise ringi elektron on ikka veel ootamas heemil b_H. Kui nüüd järgmine elektron redutseerib heemi b_L, siis tuleb eeldada võimalust, et elektronid heemidelt b_H ja b_L üsna ühekorraga redutseerivad ubikinooni reaktsioonitaskus Q_n. Niisugune eeldus on paratamatu, kui usume, et Q-tsükli tööpõhimõte on *bifurkeeritud* ehk hargneval oksüdatsioonil lisandunud energia ärakasutamine elektroni tõukamiseks läbi membraani vastu potentsiaali gradienti. Loogika nõuab, et siis peaks bifurkeeritult ehk ühekorraga toimuma ka sekundaarse kinooni redutseerimine.



Q-tsükli tööpõhimõte.

Q_n reaktsioonitaskus redutseeritud kinoon haarab kaks prootonit membraani n-küljelt ehk maatriksist ja lahkub, kuid leiab kiiresti vaba Q_p tasku. See on nüüd moment, kus on tähtis Cyt bc_1 dimeerne struktuur. Mõne arvamuse kohaselt ringlebki üksainus ubikinooni molekul dimeeridevahelises tühimikus, seondudes kord Q_n, kord Q_p taskus. Isegi kui see päris tõde ei ole, on teise monomeeri Q_p tasku ikkagi suurema tõenäosusega vaba, sest esimeses monomeeris võib äsjaoksüdeerunud UQ veel p-taskus olla. Niisiis kujutleme, et esimese monomeeri Q_n taskust vabanenud UQH_2 seondub teise monomeeri Q_p taskus ja oksüdeerub seal bifurkeeritult, saates ühe elektroni Rieske Fe_2S_2 kompleksile ja teise heemile b_L. Viimasel elektron kaua ei püsi, vaid libiseb läbi membraani ristlõike heemile b_H, kuhu jääbki paarilist ootama, olles valmis Q-tsükli järgmiseks ringiks, mis saab alata nüüd järgmise UQH_2 seondumisega teise monomeeri Q_p taskus.

Selle mudeli kohaselt oleks Q-tsükkel töövõimeline ka monomeerses Cyt bc_1 kompleksis. Raskusi tekiks ehk siis, kui peaaegu kogu ubikinoon on redutseerunud – näiteks olukorras, kus ATP tarbimine (prootonite ringluse takistamine) või elektronide ülekanne hapnikule tugevasti piiravad tsükli ringlemist. Siis võiks juhtuda, et oksüdeeritud kinooni, sidumaks seda Q_n taskusse, ei leidugi, mis halvaks kogu tsükli. Kui dimeeridevahelises tühimikus ringleks üldfondist eraldatud ubikinoon, millel on konkurentsieelis nii Q_n kui ka Q_p taskus, võimaldaks see

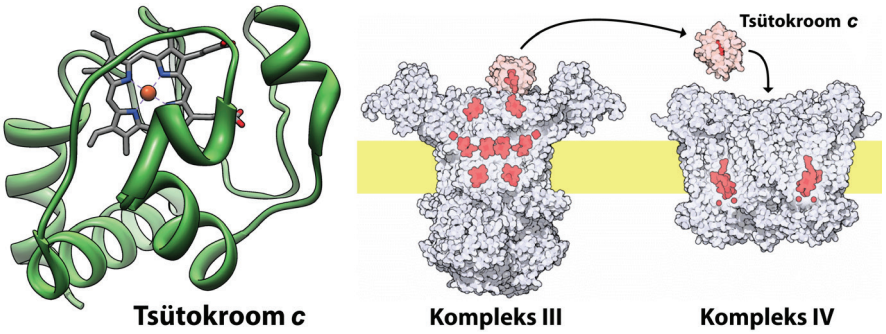
Q-tsüklil funktsioneerida ka kinooni väga kõrgelt redutseeritud olekus.

Läbides membraani p-poole lähedast ülekandeahelat UQH_2 → Rieske FeS → Cyt c_1 → Cyt *c*, oksüdeeritakse primaarne UQH_2 täielikult, kusjuures tema esimene elektron läbib selle ahela otsekohe, teine elektron aga jõuab järele sekundaarse UQH_2 oksüdeerumisel. Koos primaarse kinooli bifurkeeritud oksüdeerumisega eralduvad mõlemad tema prootonid p-poolele, sest nii tsütokroomis *b* kui ka Rieske kompleksis toimivatele Fe^{3+} aktseptoritele nad elektronile järgneda ei saa. Seega, pärast primaarse kinooli oksüdeerumist on iga elektron kaasa toonud ühe prootoni. Pooltel elektronidest – nendel mis lahkusid *b*-heemidele – on aga võimalus Q_n taskus redutseerudes minna teisele ringile, et siis siseneda Q_p taskusse sekundaarse kinooli koosseisus. Ka seekord toob igaüks neist *pooltest* elektronidest kaasa prootoni, aga *pooled pooltest* lähevad veel kolmandalegi ringile. Niimoodi kujuneb Q-tsükli prootonibilanss ringide kaupa järgmise rea summaks 1 + 0,5 + 0,25 + 0,125 + 0,0612 + 0,035 + ... = 2. Q-tsükli keskmine prootonikanne läheneb väärtusele 2 H^+ elektroni kohta.

Veelkord kokku võttes: Q-tsüklis toimub nende prootonite, mis olid seondunud kinooliga tema taandumisel n-poole lähedal kompleksis I, vabastamine p-poolel membraanidevahelisse ruumi. Prootoni/elektroni ülekandesuhet suurendatakse niimoodi, et kinooli oksüdeerimisel tõmmatakse üks tema kahest elektronist tugevale oksüdandile, mille tulemusena tõuseb semikinoonile jääva elektroni energia sedavõrd, et teda õnnestub heita läbi membraani selle n-külje lähedal asetsevale aktseptorile, ületades transmembraanse elektrivälja vastujõu. Seal redutseerib see elektron teise kinooni, mis omakorda seob maatriksist prootoni. Niimoodi tekitatakse sekundaarne kinool, mis ei redutseerunud mitte kompleksis I ega II, vaid redutseerus – ja seejärel ka oksüdeerus – kompleksis III. Niisugune on ainus praegu kindlasti teadaolev prootonite ja elektronide koostranspordi mehhanism, mille põhimõtted sõnastas inglise biokeemik Peter Mitchell (1920–1992, Nobeli auhind 1978) juba 1960-ndatel aastatel.

9.7. Tsütokroom c

Elektronide vastuvõtjaks kompleksilt III on tsütokroom *c*. Rõhutasime juba, et ka kompleksi III kosseisus on seotud *c*-tüüpi tsütokroom, mida tähistatakse Cyt c_1. Sellelt aga kandub elektron edasi membraanidevahelises ruumis difundeeruvale hügroskoopsele väikevalgule tsütokroom *c* ehk Cyt *c*, millel prosteetiliseks rühmaks on samuti *c*-tüüpi tsütokroom. Selle väikevalgu roll on kanda elektronid kompleksilt III kompleksile IV (joonis 9.20). Nii nagu fotosünteesis plastotsüaniin, nii ka hingamises difundeerub tsütokroom *c* veefaasis mitokondri membraanidevahelises ruumis. Niisugune faasidevaheline eraldamine kaitseb selle vastu, et membraanis resideeruv UQH_2 saaks Cyt *c* taandada otse, vältides energiakulukat Q-tsüklit Cyt bc_1 kompleksi läbides.



Joonis 9.20. Tsütokroomide ruumiline struktuur tsütokroomi *c* näitel. Tsütokroom *c* toimib elektronide kandjana hingamisahela kompleksilt III kompleksile IV, liikudes nende komplekside vahel mitokondri membraanidevahelises ruumis.

9.8. Kompleks IV

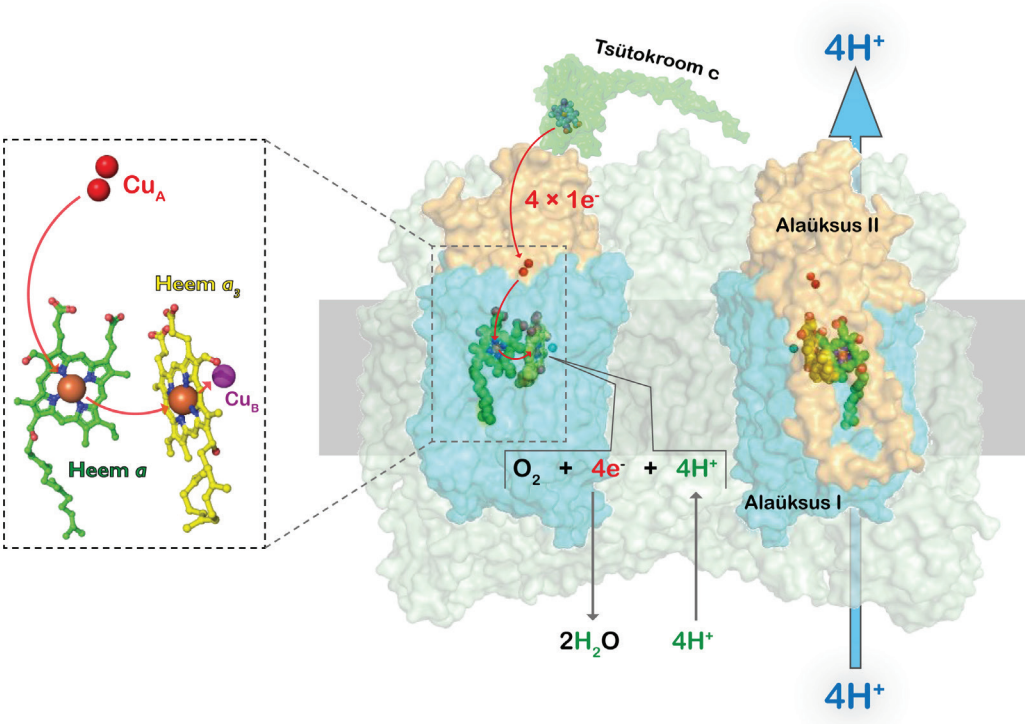
Kompleks IV ehk *tsütokroomi oksüdaas* on võrdlemisi mahukas 13-valgulisest alaüksusest koosnev struktuur molekulmassiga 160 kDa, mis katalüüsib hingamisahela lõppreaktsiooni – elektronide ülekannet hapnikule. Kompleksis IV kulgevaid reaktsioone võtab kokku brutovalem 9.3:

$$\mathbf{O_2 + 4e^- + 4H^+ + 4H^+ (matr) \rightarrow 2H_2O + 4H^+ (membr).} \quad (9.3)$$

Rohelises kirjas on siin märgitud need prootonid, mis vahetult osalevad molekulaarse hapniku O_2 redutseerimisel veeks, sinises kirjas aga need, mis elektronide liikumisel vabaneva energia arvel mitokondri maatriksist membraanidevahelisse ruumi pumbatakse. Seega võtab kompleks IV mitokondri maatriksist prootoneid nii vee tekitamiseks kui ka nende pumpamiseks membraanidevahelisse ruumi. Pumbatavate prootonite arvel toimub ATP süntees, kuid vee tekitamiseks seotud *substraatprootonid* ei pruugi prootonirõhku suurendada, sest osa neist võivad olla needsamad, mis vabanesid maatriksis NADH oksüdeerumisel kompleksis I.

Sarnaselt kompleksiga III on ka kompleksi IV puhul tegemist dimeeriga, mille funktsionaalse tuuma moodustavad alaüksused I ja II (joonis 9.21). Erinevalt kompleksist III, kus dimeersel ülesehitusel on seos prootoneid pumpava Q-tsükli tööga, ei ole kompleksis IV dimeerse ülesehituse seost kompleksi funktsiooniga näidatud.

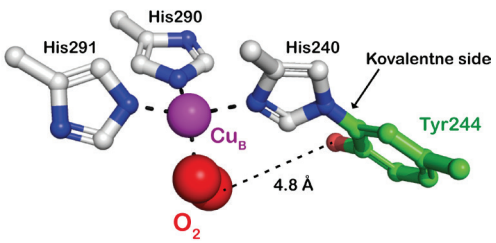
Peamised elektronikandjad kompleksis IV on kaks heemi, *heem a* ja *heem* a_3, ning FeS-klastriga keemiliselt ülesehituselt sarnased CuS-klastrid. Ka kompleksis IV (sarnaselt kompleksiga I) on elektronide liikumine paardunud prootonite transpordiga mitokondri maatriksist membraanidevahelisse alasse.



Joonis 9.21. Kompleksi IV struktuur härja (*Bos taurus*) südamelihasest (PDB ID: 1OCC). Sinisega on tähistatud alaüksus I, beežiga alaüksus II. Koos moodustavad need kaks kompleksi IV funktsionaalse tuuma, mis redutseerib hapnikku veeks ja pumpab prootoneid maatriksist membraanidevahelisse alasse. Alaüksuse II membraanidevahelise ruumi poolne osa sisaldab Cu_2S_2-klastrit, nn Cu_A-tsentrit, mis võtab elektrone tsütokroomilt *c*. Cu_A-tsentrist liiguvad elektronid edasi alaüksuse I heemi *a* rauaatomile, sealt aga edasi sama alaüksuse heemist a_3 ja Cu_B-tsentrist koosnevale binukleaarsele tsentrile, kus toimub hapniku redutseerimine veeks. Vee koosseisu lülituvad substraatprootonid sisenevad mitokondri maatriksist. Iga elektroni ülekandega hapnikule käib kaasas ka ühe prootoni pumpamine maatriksist membraanidevahelisse alasse.

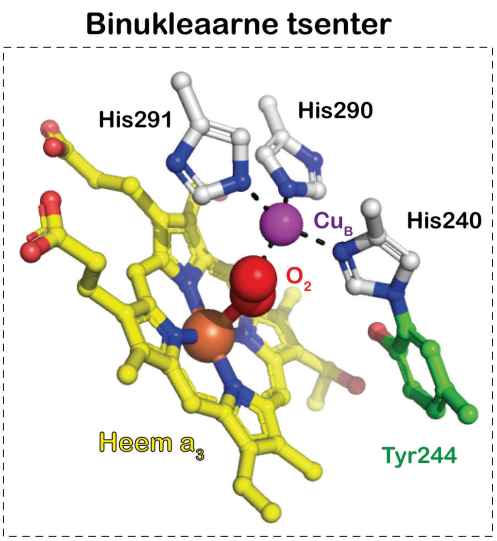
Alaüksuses II paikneb tsütokroomilt *c* elektroni vastu võttev, kahte vaseiooni sisaldav Cu_2S_2-klaster, mida nimetatakse Cu_A*-tsentriks*. Sellelt liiguvad elektronid järjestikku edasi alaüksuses I paiknevale *heemile a*. Viimase lähedal on teine, *heem* a_3 tihedas kompleksis vase aatomiga – kõik need kokku moodustavad nn *binukleaarse tsentri*, milles toimub hapniku taandamine veeks (joonis 9.21). *Heem a* võtab 13–40 mikrosekundi jooksul vastu Cu_A-tsentrist tuleva elektroni ja suunab selle edasi *heemile* a_3. Mõlemad heemid paiknevad tihedalt alaüksuse I α-heeliksite vahele pakituna teineteisest 5–7 Å kaugusel, mis tagab elektroni ülekandmise lausa 1 nanosekundi jooksul.

Heemi a_3 vahetus läheduses paikneb veel üks vase aatom – nn Cu_B mononukleaarne tsenter – mis üheskoos *heemiga* a_3 osaleb elektronide järjestikuses ülekandes hapnikule. Seda vase aatomit hoiavad heemi a_3 porfüriinringi aheldatud rauaatomi suhtes kindlalt paigas kolm koordinatiivset sidet alaüksuse I kolme histidiini imidasoolrühmaga (joonis 9.22). Üks neist kolmest histidiini imidasoolrühmast on seejuures veel kovalentses sidemes sama alaüksuse konserveerunud türosiini (Tyr244) fenoolosaga.



Joonis 9.22. Cu_B-tsentri vaseaatomi molekulaarne ümbrus. Cu_B vaseaatomit hoiavad hapniku suhtes kindlalt paigal kolm koordinatiivset sidet histidiini kõrvalahela lämmastikuaatomitega. Üks neist kolmest histidiinist on kovalentses sidemes türosiini 244 fenoolringiga. Selle fenoolringi hapnikuaatom osaleb elektroni ülekandes redutseeritavale hapnikule.

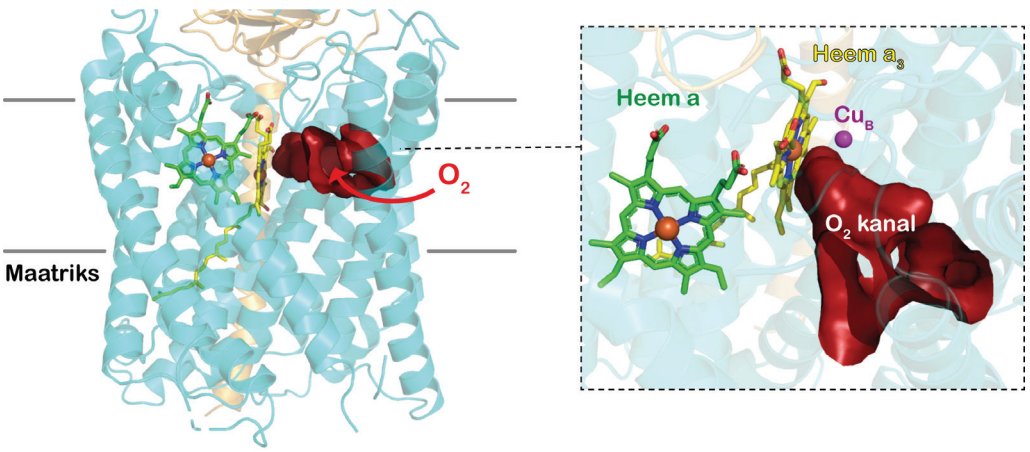
Fotosünteesi valgusreaktsioonide peatüki vee lagundamise molekulaarmehhanismile pühendatud osa meelde tuletades meenub, et ka selles protsessis on oluline üks spetsiifiline türosiin. Mäletatavasti annetab see fotosüsteemi II reaktsioonitsentris olev türosiin Z oma fenoolringi hapnikult ühe elektroni foto-oksüdeeritud $P680^+$ pigmentkompleksi taasredutseerimiseks. Allpool näeme, et kompleksi IV türosiini fenoolosa OH-rühm osaleb koos *heemi* a_3 raua-aatomi ja Cu_B-aatomiga hapniku redutseerimises. Koos nimetatud türosiiniga moodustavad *heem* a_3 ja Cu_B-aatom kokku nn *binukleaarse tsentri* (BNC, joonis 9.23), mis ongi hapniku redutseerimisreaktsiooni toimumiskohaks.



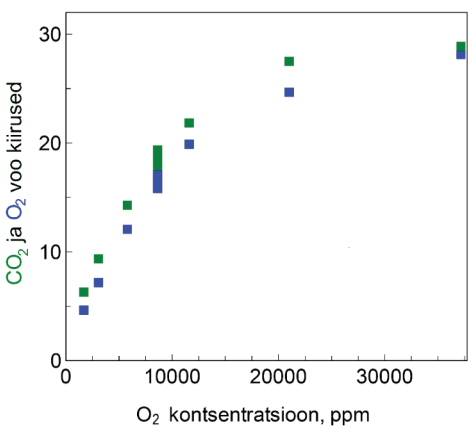
Joonis 9.23. Binukleaarne tsenter kompleksis IV. Heemist a_3 ja Cu_B-ioonist koosnevas binukleaarses tsentris redutseeritakse hapnik O_2 eletronitranspordiahelast saabuvate elektronide ja mitokondri maatriksist võetavate prootonite arvel veeks.

Niisiis, elektronid jõuavad tsütokroomilt *c* kompleksi IV reaktsioonitaskusse Cu_A ja alaüksuse I *heemi a* kaudu. Kustkaudu aga tuleb sellessesamasse reaktsioonitaskusse elektronide lõppaktseptor hapnik? Kompleksi IV struktuuri analüüs osutab, et tõenäoliselt siseneb O_2 binukleaarsesse tsentrisse küljelt – sisemembraani kaudu

läbi alaüksuse I hüdrofoobsete aminohapetega palistatud kanali (joonis 9.24). Hapniku seondumine kompleksi IV reaktsioonitaskusse just membraani kaudu on füsikokeemiliselt loogiline, sest veega võrreldes vähepolaarse O_2 molekuli lahustuvussuhe lipiidmembraanis on ligi 5 korda kõrgem tema lahustuvusest polaarses vees. Tulenevalt sellise lehtritaolise kanali olemasolust on O_2 seondumine kompleksi IV reaktsioonitaskuga kiire, jäädes 10 µs piiresse. Tänu sellele jätkubki rakkude (veepinna) kohal olevast hapniku kontsentratsioonist 0,2–0,3%, et reaktsioon toimuks maksimaalse kiirusega (joonis 9.25). Hapniku kõrge kontsentratsioon välisõhus on vajalik vaid selleks, et



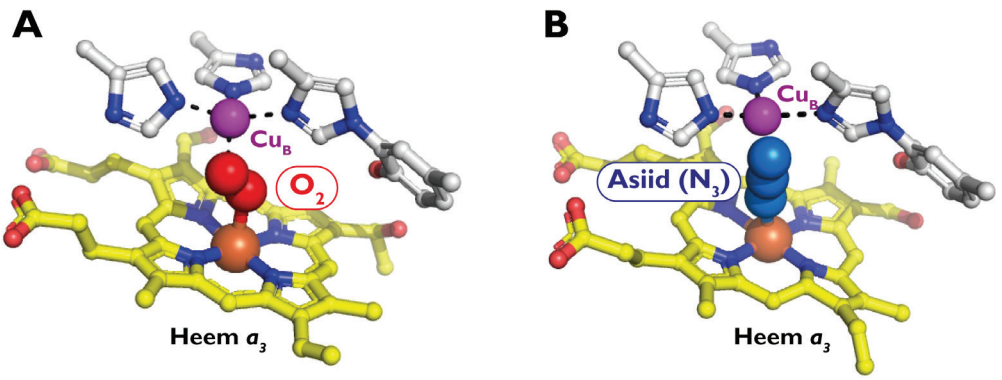
Joonis 9.24. Hapnikukanal kompleksis IV (PDB ID: 1EHK). Kompleksi IV üheks substraadiks olev hapnik difundeerub binukleaarsesse tsentrisse hüdrofoobseid aminohappeid sisaldava kanali kaudu membraanist (joonisel tumepunane).



Joonis 9.25. Hingamise kiiruse sõltuvus hapniku kontsentratsioonist õhus rakukultuuri *Sf*9 pinnal, mõõdetud joonisel 8.31 kujutatud aparatuuriga. Hapniku neeldumise kiirus (sinised ruudud) ja CO_2 eraldumise kiirus (rohelised ruudud) kasvab hüperboolse sõltuvuse järgi, mille poolküllastus on 8000 ppm juures (0,8%). Reaktsioon küllastub O_2 kontsentratsiooni juures 2–3%.

vereringe suudaks organismi kõiki rakke piisavalt hapnikuga varustada.

Binukleaarne tsenter on oluline ka meditsiinilisest vaatepunktist. Nimelt on see tsenter kohaks, kuhu seonduvad sellised tugevatoimelised mürkained nagu tsüaniid ja asiid. Mõlemad mürgid käituvad binukleaarse tsentri funktsiooni pärssivate inhibiitoritena. Nad on piisavalt väikesed, et mahtuda heemi a_3 ja Cu_B-iooni vahele, ning seega hõivavad nad hapniku molekuli jaoks ette nähtud seondumiskoha (joonis 9.26), takistades hapniku toimimist elektronide lõppaktseptorina – mis tähendab ka oksüdatiivse fosforüülimise kaudu kulgeva ATP sünteesi seiskumist.



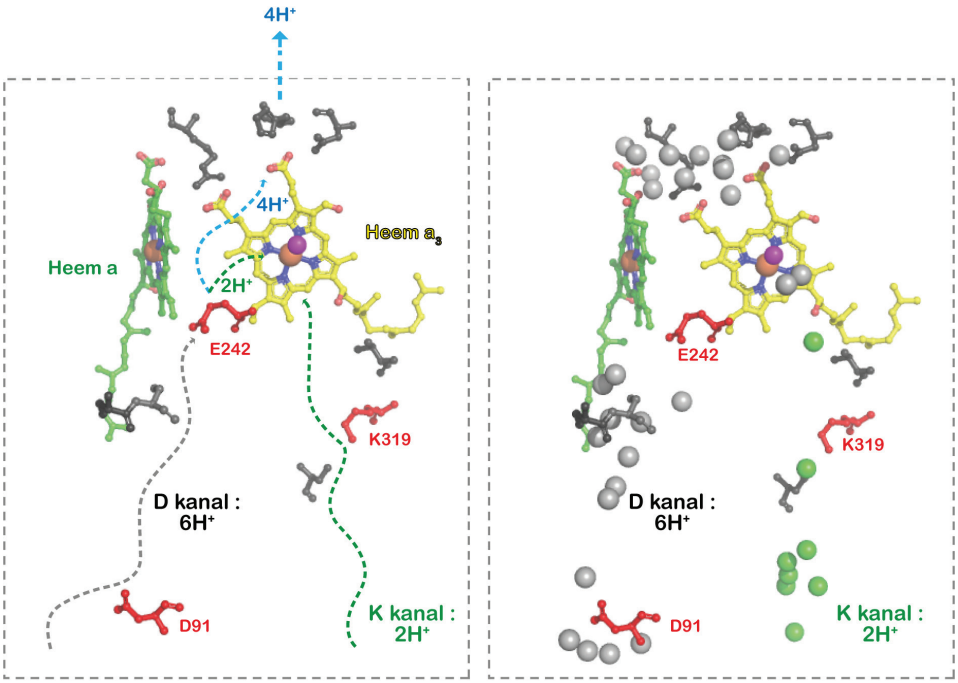
Joonis 9.26. Asiidi seondumine binukleaarsesse tsentrisse. Tugevatoimeline mürkaine asiid (N_3) hõivab hapniku seondumiskoha binukleaarses tsentris, pärssides sellega elektronide liikumist hingamisahelas. Sarnaselt toimib ka teine mürkaine tsüaniid.

Kompleksi IV alaüksus I sisaldab kahte *prootonikanalit* (D- ja K-kanal, joonis 9.27). Algse veendumuse kohaselt oli ühe kanali rolliks nelja *substraatprootoni* transport binukleaarsesse tsentrisse, teise kanali kaudu aga pidi toimuma prootonite pumpamine läbi membraani. Uuemate uurimuste valguses näib siiski, et sellist selget tööjaotust kahe kanali vahel ei ole.

Näidatud on, et kuus prootonit kaheksast liiguvad läbi D-kanali ja kaks läbi K-kanali. Võimalik, et läbi D-kanali liiguvad nii kõik neli pumbatavat kui ka kaks neljast substraatprootonist. Substraatprootonid suunatakse D-kanalist binukleaarsesse tsentrisse konserveerunud glutamiinhappe E242 jäägi poolt.

9.9. Hapniku veeks taandamise mehhanism

Olles saanud ülevaate kompleksi IV kesksetest koostisosadest ja nende rollist, saame nüüd üksikasjalikumalt vaadata, kuidas hapniku molekul hingamisahelast saabuva nelja elektroni ja maatriksist kaasa tõmmatud nelja substraatprootoni



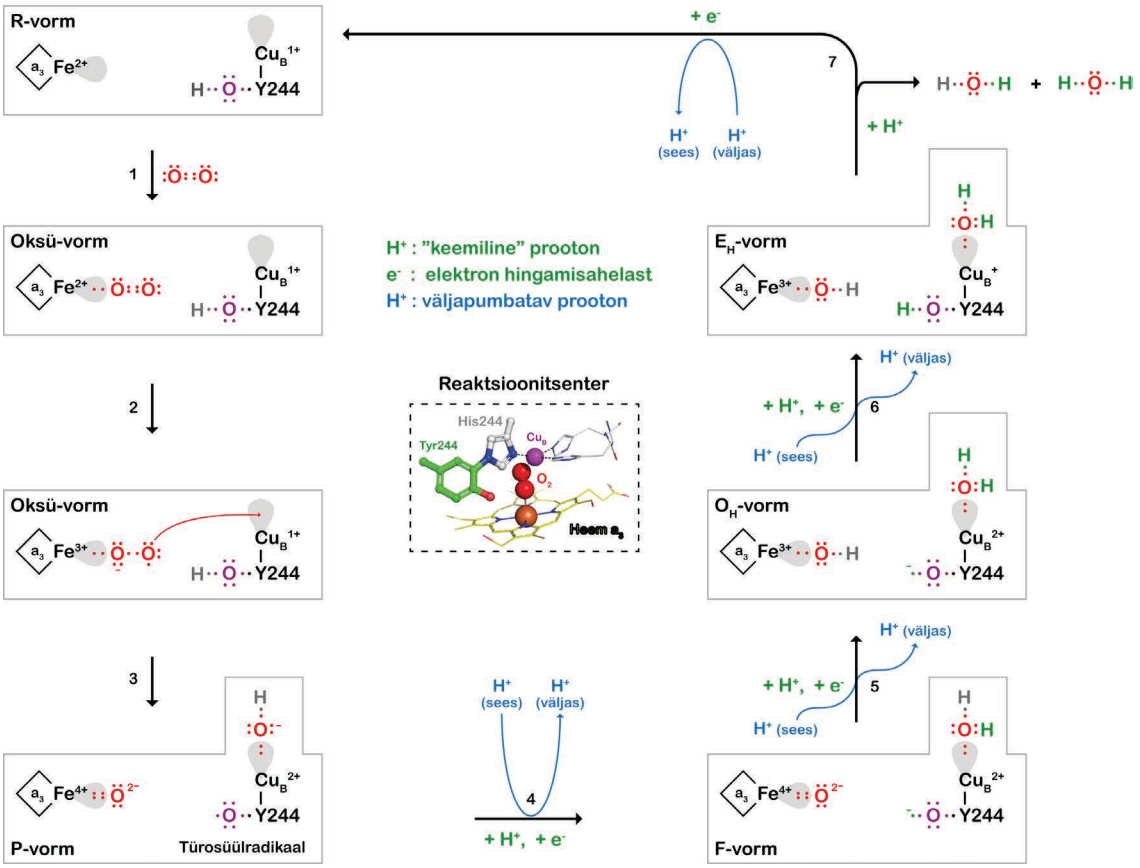
Joonis 9.27. Prootonikanalid kompleksis IV. Kompleksi IV alaüksus I sisaldab kahte kanalit, mida mööda arvatakse liikuvat nii pumbatavad kui ka substraatprootonid. Prootonite liikumine kanalites toimub mööda polaarsete aminohapete (Glu, Ser, Asp, Lys) kõrvalahelaid ja kanalis olevaid vee molekule (pallid parempoolsel paneelil). Läbi D-kanali liikuvad prootonid suunab binukleaarse tsentri läheduses olev glutamiinhape 242 (E242) kas binukleaarsesse tsentrisse – siis on need substraatprootonid – või edasi membraanidevahelisse alasse – siis on need pumbatavad prootonid.

arvel veeks muundub. See on keeruline protsess, mille detailid on siiani lahtised, kuid tänu struktuuribioloogilistele ja spektroskoopilistele uuringutele ning kvantkeemilisele modelleerimisele on üldpilt siiski olemas.

Jättes alguses peenmehhanismi kõrvale, on kompleksi IV ees järgmine keemiaülesanne (joonis 9.28):



Joonis 9.28. Hapniku veeks redutseerimise põhimõtteline skeem.



Joonis 9.29. Hapniku veeks redutseerimise üksikasjalik skeem Mårten Wikströmi järgi. Romb a_3 tähistab heemi a_3. Sinisega on tähistatud pumbatavad prootonid, rohelisega substraatprootonid ja hingamisahelast saabuvad elektronid. Y244 tähistab redutseerimisprotsessis osalevat türosiini 244.

Tervikuna niisiis tuleb lahti lammutada hapniku aatomeid molekuliks kokku siduvad kaks kovalentset sidet, andes neljale üksi jäänud elektronile uuteks paarilisteks transpordiahelast saabunud elektronid, mille laeng kompenseeritakse maatriksist haaratud nelja prootoniga. Seejuures peab kogu protsess toimuma kiiresti – toatemperatuuril kulub selleks umbes üks millisekund –, vältida aga tuleb protsessi käigus tekkivate toksiliste hapnikuradikaalide lekkimist. Hapniku veeks muundamise reaktsioonijada teadaolevaid etappe kujutab joonis 9.29.

Nagu jooniselt 9.29 näha, jagavad binukleaarse tsentri *heemi* a_3 raua-aatom ja Cu_B vaseaatom hapniku molekuli kaks aatomit töö käigus omavahel ära, redutseerides ning liites neile prootoneid eraldi. Reaktsioonijada algab hapniku molekuli seondumisega binukleaarse tsentri redutseeritud ehk nn R-*vormiga*. Redutseeri-

tus tähendab siin seda, et *heemi* a_3 rauaaatom ja Cu_B vaseaatom on oma tsükli käigus esineva madalaima oksüdatsiooniastme juures (Fe^{2+}, Cu^{+}). Joonisel 9.29 vastab sellele olukorrale etapp 1.

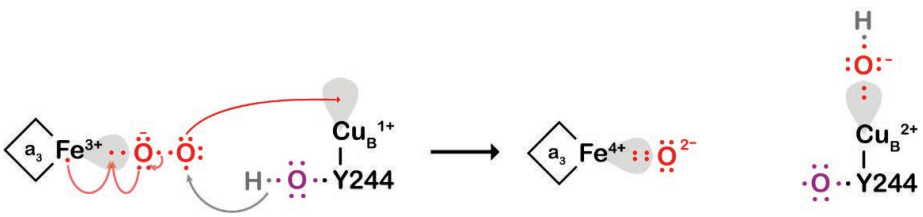
Hapniku molekul seondub esmalt *heemi* a_3 koostises oleva raua-aatomiga *koordinatiivse sideme* kaudu. Selles sidemes seob hapniku molekuli üks aatom oma vaba *elektronipaari* tsentraalaatomi Fe^{2+} tühja orbitaaliga. Kompleksi IV niisugust O_2-ga seotud olekut nimetatakse sarnaselt hemoglobiiniga *oksü-vormiks* või ka A-*vormiks*. Varsti näeme, et sarnane koordinatiivne side moodustub ka sellesama hapniku molekuli teise aatomi vaba elektronipaari ja Cu_B tühja orbitaali vahel.

Järgnevalt (joonis 9.29, etapp 2) omastab raua-aatomiga sidemes olev hapnikuaatom ühe raua valentselektronidest, oksüdeerides selle Fe^{3+}-iooniks ning muutes molekuli väga reaktsioonivõimeliseks (ja rakule potentsiaalselt toksiliseks) superoksiidradikaaliks O_2^{-}:



(9.4)

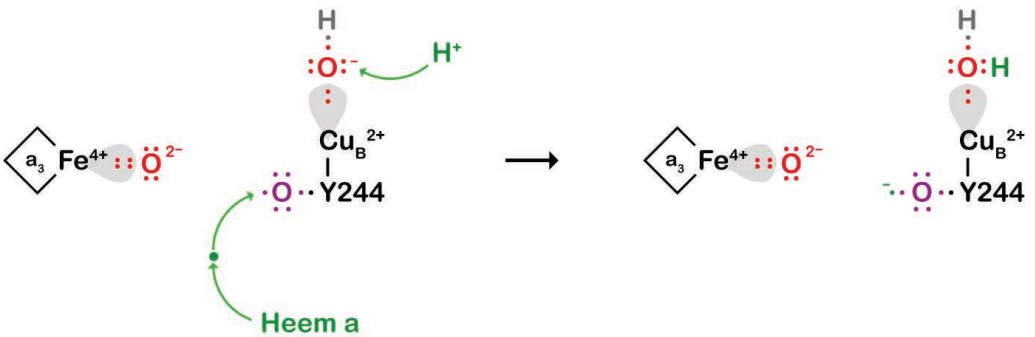
Etapis 3 katkeb alles jäänud kovalentne side hapniku aatomite vahel ja teine hapnikuaatom ühineb koordinatiivse sideme abil Cu_B-aatomiga. Samal ajal oksüdeerib kumbki hapnikuaatom oma metallilist partnerit veelkord, vastavalt Fe^{4+} ja Cu^{2+} iooniks:



Metalliaatomite kõrval on selles reaktsioonietapis oluline osa mängida binukleaarse tsentri koostisesse kuuluval türosiinil Y244. Selle kõrvalahela fenoolrühmas seni eksisteerinud O–H-side katkeb homolüütiliselt (kumbki sidemes olnud aatomitest saab ühe kahest sidet moodustanud elektronist) ja prooton koos oma ühe elektroniga (joonisel 9.29 tähistatud halliga) moodustab uue kovalentse sideme hoopis Cu_B külge liitunud hapnikuaatomiga. See türosiinilt 244 pärit prooton koos oma elektroniga saab varsti osaks ühest moodustuvast vee molekulist, alles jäänud türosüülradikaal aga hangib endale peagi prootoni maatriksist ja elektroni hingamisahelast, moodustamaks uue O–H-sideme. Nii et kuigi kahe

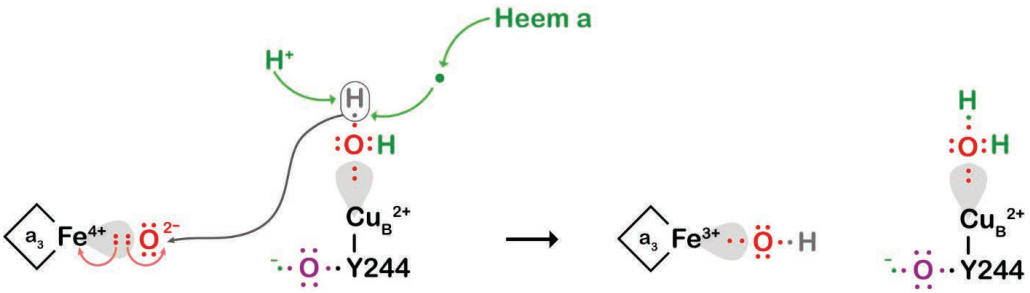
tekkiva vee molekuli üks neljast prootonist on vahetult pärit türosiinilt, tuleb see lõpuks ikkagi mitokondri maatriksist. Kompleksi IV sellist vaheolekut nimetatakse P-*vormiks*.

Siiani hapnikuaatomitele üle kantud neli elektroni on tulnud binukleaarse tsentri komponentidelt (kaks elektroni raualt, üks elektron vaselt ja üks türosiini 244 OH-rühmalt). Etapis 4 astuvad lavale hingamisahelast tulevad elektronid: raual, vasel ja türosiinil 244 puudu olevad elektronid asenduvad sinna hingamisahelast saabuvatega. Esimene neist liitub eelmises etapis 3 tekkinud laenguta türosüülradikaali hapnikuga ning tekib negatiivse laenguga hüdroksüülrühm:

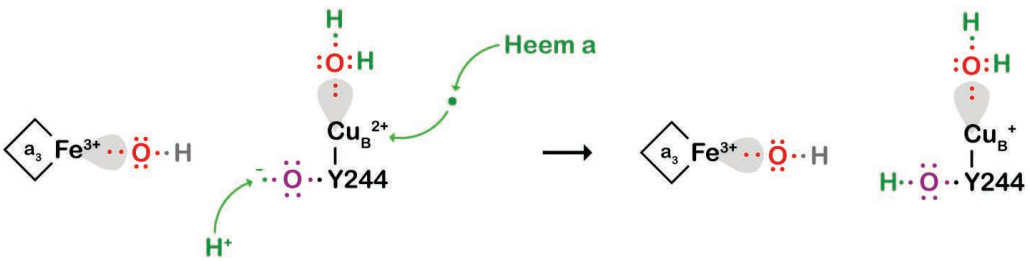


Seejuures kaasneb elektroni ülekandega türosiinile ühe prootoni pumpamine maatriksist membraanidevahelisse alasse (selle protsessi üksikasju vaatame järgmises alajaotuses). Esimene maatriksist tulev substraatprooton seevastu liitub Cu_B-tsentriga koordinatiivses sidemes oleva hapniku külge. Pool tööst on selleks hetkeks tehtud: üks kahest vee molekulist on olemas, ehkki veel seotud Cu_B-aatomiga. Kompleksi IV sellist olekut nimetatakse F-*vormiks*.

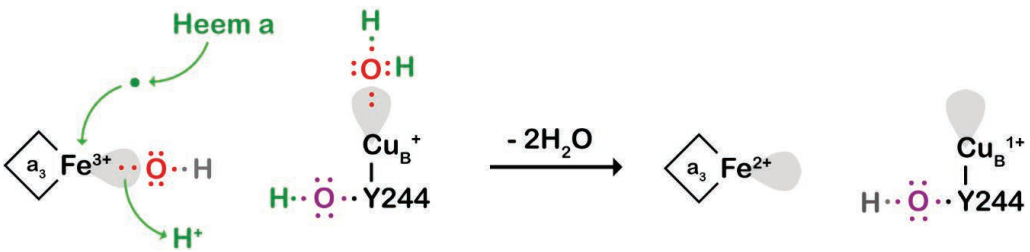
Reaktsioonijada etapis 5 redutseerib järgmine hingamisahelast saabuv elektron *heemi* a_3 Fe^{4+}-iooni Fe^{3+}-iooniks. Seejuures üks kahest raua ja hapniku vahelisest koordinatiivsest sidemest katkeb, kusjuures ühe katkenud sideme elektronidest omandab raua-aatom, redutseerudes Fe^{3+}-iooniks. Katkenud sideme teist elektroni kasutab raua küljes olev hapnik selleks, et moodustada kovalentne side seni Cu_B-aatomiga seotud hapniku küljes olnud (ja algselt türosiinilt pärit) vesiniku aatomiga (= prooton + elektron). Cu_B küljes oleva hapniku juurest lahkunud vesiniku aatomi aga asendavad maatriksist pärit uus substraatprooton ja hingamisahelast pärinev elektron. Selle elektroni liikumisega *heemilt a* binukleaarsesse tsentrisse kaasneb jällegi ühe prootoni pumpamine maatriksist membraanidevahelisse alasse. Kompleksi IV sellist olekut nimetatakse O_H-*vormiks*.



Reaktsioonijada etapis 6 liidetakse nüüd juba kolmas substraatprooton türosiini 244 hüdroksüülrühma külge, taastades nii Y244 protoneeritud algoleku. Hingamisahelast tuleva kolmanda elektroni arvel aga redutseeritakse Cu_B ühe ühiku võrra madalamale oksüdatsiooniastmele ($Cu_B^{2+} \rightarrow Cu_B^{+}$). Ja sellegi elektroni ülekandega kaasneb ühe prootoni pumpamine. Kompleksi IV sellist olekut nimetatakse E_H*-vormiks*.

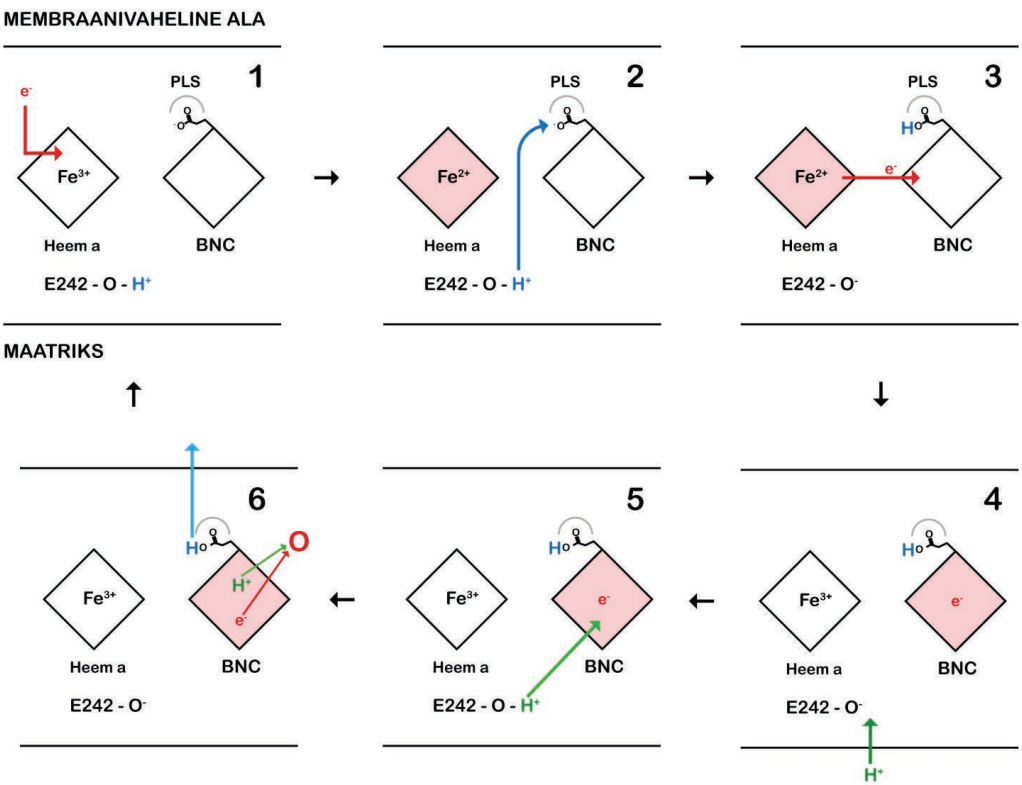


Nüüd on üks vee molekul juba valmis (too, mis veel nõrga koordinatiivse sideme kaudu Cu_B küljes on), teine hapnik aga vajab veel ühte prootonit. See (neljas) substraatprooton talle etapis 7 liidetaksegi, viimase hingamisahela elektroni arvel aga taandatakse algsesse Fe^{2+} olekusse ka *heemi* a_3 küljes olev raua-aatom, pumbates samal ajal maatriksist välja viimase neljast prootonist. Uue hapniku molekuli seondumisega vabanevad kompleksist IV ka kaks vastvalminud vee molekuli ja kompleks IV võib minna uuele katalüüsiringile.



9.10. Prootonite pumpamine kompleksis IV

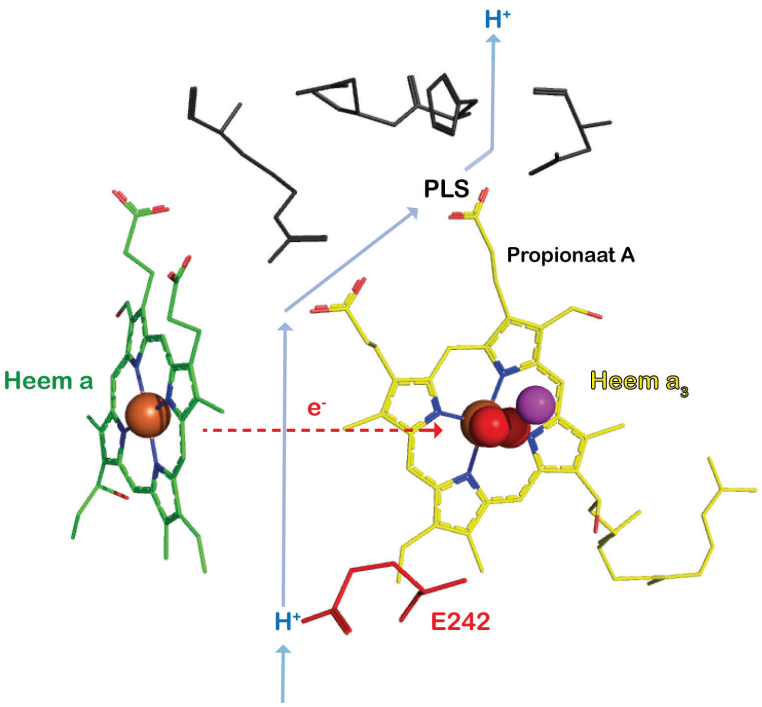
Prootonite pumpamine kompleksis IV on seotud elektronide liikumisega ensüümi reaktsioonitaskus: iga elektroni liikumisega *heemilt a* binukleaarsesse tsentrisse kaasneb ühe prootoni pumpamine maatriksist membraanidevahelisse alasse. Kuigi iga elektroni ülekanne binukleaarsesse tsentrisse on aluseks eri tüüpi keemilisele reaktsioonile (türosiinradikaali või Fe/Cu_B aatomi redutseerimine), toimub praeguste ettekujutuste kohaselt nende ühe-elektroniliste redutseerimisreaktsioonidega paardunud prootoni



Joonis 9.30. Prootonite pumpamise skeem kompleksis IV. Sinisega on tähistatud pumbatavad prootonid, rohelisega substraatprootonid, PLS on prootoni *laadimiskoht*. Prootoni pumpamise käivitab elektroni ülekanne heemilt *a* binukleaarse tsentri heemile a_3 (etapp 2). Heemi a_3 redutseerimine tõstab tema propionaatrühma pK väärtust nelja ühiku võrra, mille tulemusena suudab propionaatrühm siduda maatriksist sinisega tähistatud prootoni (etapp 3). Etapis 4 kantakse substraatprooton maatriksist glutamiinhappe 242 karboksüülrühma kaudu binukleaarsesse tsentrisse (etapp 5). Selle sidumine neutraliseerib heemi a_3 negatiivse laengu, mille tulemusena vabastab propionaatrühm prootoni membraanidevahelisse alasse (etapp 6).

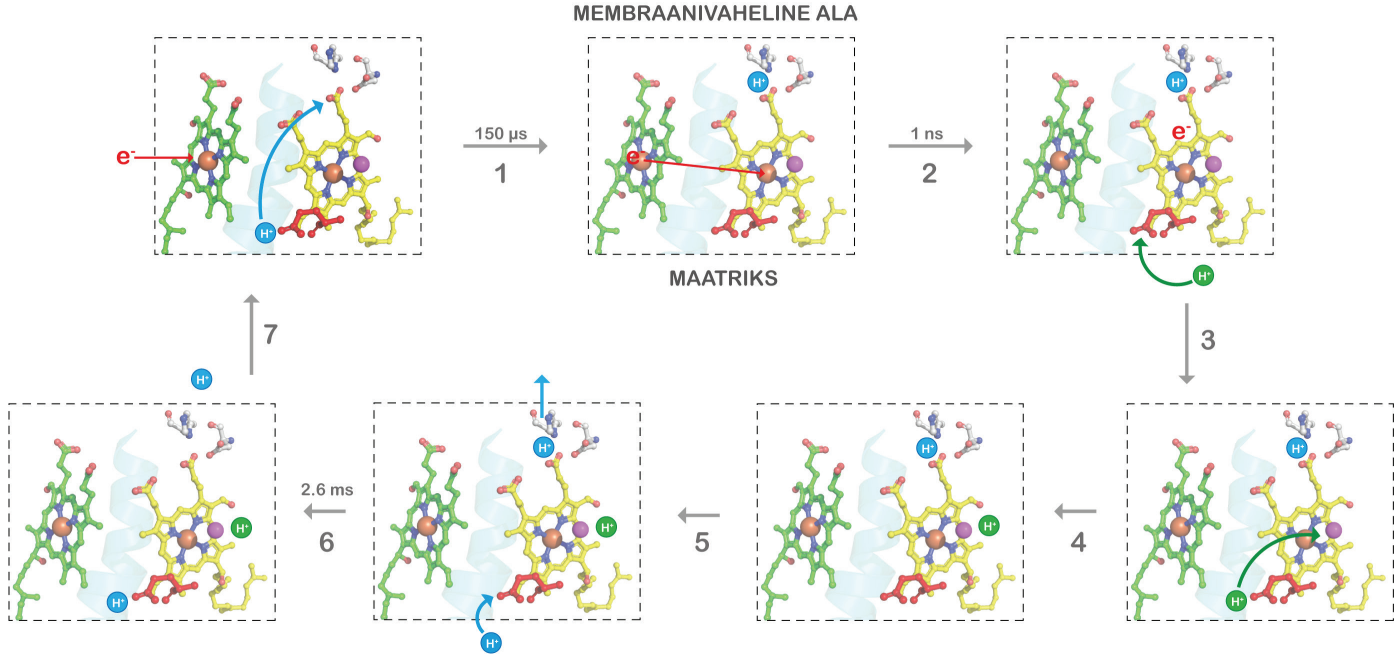
pumpamine ikkagi ühe ja sama skeemi järgi. Üldjoontes näeb see protsess välja nii, nagu kujutatud joonisel 9.30.

Alguseks olgu binukleaarsele tsentrile elektrone ette söötev *heem a* veel oksüdeeritud. *Heemi a* ja binukleaarse tsentri läheduses (maatriksi pool) paikneb glutamiinhape 242 (E242), mille karboksüülrühm on hetkel protoneeritud temani D-kanali kaudu maatriksist saabunud prootoniga. Binukleaarse tsentri kohal (tsütoplasma pool) paikneb nn *prootoni laadimiskoht* (PLS – ingl *proton loading site*, joonis 9.31), mis hetkel on prootoniga täitmata.



Joonis 9.31. Prootonite laadimiskoha molekulaarstruktuur.

Prootoni laadimiskoha oluline osa on üks kahest *heemi* a_3 porfüriinringi küljes olevast propionaadist ($–CH_2–CH_2–COO^-$). Omavahel *paardunud* prootoni- ja elektroniülekande mehhanismi seisukohalt on oluline, et propionaadi karboksüülrühma prootoni sidumise võime pK_a sõltub *heemi a* redoksolekust (joonis 9.30). Olukorras, kus *heem a* on oksüdeeritud (elektroniga laadimata), on propionaadi prootoni sidumise võime nõrk. Propionaat on sel kujul tugev hape pK_a väärtusega 5,3. Mida madalam on pK_a, seda nõrgemalt see rühm *prootonit seob* (transpordiga seoses oleks selgem öelda – tugevamini *prootonit eemale tõukab*).



Joonis 9.32. Elektronitranspordiga paardunud prootonitransport kompleksis IV.

Nüüd aga saabub hingamisahelast *heemile a* elektron, mis redutseerib tema Fe^{3+} iooni Fe^{2+} iooniks – *heem a* laetakse elektroniga. See ongi prootoni pumpamist vallandav sündmus, sest tulemusena kasvab propionaadi A prootoni sidumise võime pea neli suurusjärku – tema pK_a kasvab väärtuseni 9. *Heemi* a_3 propionaadi A karboksüülrühmast on nüüd saanud glutamiinhappe 242 karboksüülrühmast palju tugevam alus (tugevam prootoni siduja), mistõttu pumbatav prooton liigub (ilmselt vee molekulide kaudu) laadimiskohta propionaadi karboksüülrühmale.

Laadimiskoha täitmine prootoniga mõjutab omakorda elektroni ülekannet *heemilt a heemile* a_3. Nimelt tõstab see *heemi* a_3 redokspotentsiaali *heemi a* suhtes. Teiste sõnadega – laadimiskoha protoneerimine teeb *heemist* a_3 tugevama oksüdeerija ja tõstab seeläbi elektroni ülekande kiirust *heemilt a heemile* a_3. Nüüd on *heem* a_3 võimeline siduma uue prootoni, mis oli vahepeal, maatriksist tulles jõudnud liituda glutamiinhappe 242 karboksüülrühmaga. Sedakorda on see *substraatprooton,* mis liigub binukleaarsesse tsentrisse, lülitudes seal hiljem tekkiva vee molekuli koostisse. Substraatprootoni saabumine binukleaarsesse tsentrisse lükkab aga prootoni laadimiskohast välja seal paikneva *pumbatava* prootoni, mis alaüksuse I aminohappeid mööda liikudes jõuab lõpuks välja membraanidevahelisse alasse.

Kuigi detailides keerukas, selgitab see mehhanism vähemalt ühte võimalikku mehhanismi, kuidas elektronide ülekanne erineva redokspotentsiaaliga kandurite vahel on paardunud prootonite ülekandega erineva pK väärtusega hapete vahel. Mehhanismi aluseks on arusaam, et prootoni seondumist happe aniooniga kirjeldab sidemeenergia, sarnaselt elektroni seondumisega taandamisprotsessides. Kui elektroni sideme tugevust mõõdab redokspotentsiaal – see on niisugune elektrivälja potentsiaali väärtus, mille juures pooled vaadeldava elektronikanduri molekulidest on redutseeritud – siis prootoni sideme tugevust mõõdab molekuli happerühma pK – see on niisugune keskkonna pH väärtus, mille juures pooled happe molekulidest on protoneeritud.

Kui elus-struktuuris – näiteks hingamise elektronitranspordiahelas – on kandurid paigutatud reas tõusva redokspotentsiaali (elektroni väheneva energia) väärtuse järgi, siis rea algusesse kõige madalama redokspotentsiaaliga (kõige kõrgema energiaga) kandurile paigutatud elektron hüpleb kiiresti kandurilt kandurile energeetiliselt allamäge, kuni lõpuks peatub kõige madalama energiatasemega kanduril – mida tavaliselt nimetatakse lõppaktseptoriks, nagu hingamises on selleks hapnik. Samamoodi käituks ka prooton, mis paigutataks kõige madalama pK väärtusega happele, juhul kui lähedal oleks teine, kõrgema pK väärtusega hape – ka prooton hüppaks järgmisele, madalama energiatasemega kandjale.

Sellel põhimõttel on võimalik konstrueerida masinavärk, kus elektronikandja redokspotentsiaal ja prootonikandja pK on vastastikku seotud. Kujutlegem kõigepealt ainult kahest elektroni- ja kahest

prootonikandurist koosnevat süsteemi. Kuni elektron on kandjal A^-, on tema läheduses oleva happe **a** pK kõrge, nii et see on protoneeritud seisus $\mathbf{a}^+$. Elektroni ülehüpe kandjalt A^- naabruses olevale madalama energiatasemega kandjale B muudab molekulidevahelist elektrivälja niimoodi, et happe **a** prootonit eemale tõukav jõud kasvab (siduv jõud nõrgeneb, pK väärtus langeb), tõugates prootoni naabruses olevale nõrgemale happele $\mathbf{b}^+$.

See mudel aga ei arvesta regulatsioone, sest selle kohaselt on elektroni hüpe A-lt B-le ja prootoni hüpe **a**-lt **b**-le omavahel sõltumatud. Mis saab aga näiteks siis, kui **b**-l on eelmine prooton veel ees? Lihtne oleks mõelda, et siis elektron küll hüppab üle A-lt B-le, kuid prooton mitte – elektronitransport toimuks prootonitranspordiga paardumata. Tegelikult aga teame, et kui prootonite voog on takistatud, siis takistab see otsekohe ka elektronide voogu. Mudel tuleb konstrueerida niimoodi, et see seoks omavahel nii pK kui ka redokspotentsiaalide väärtused: *elektrivälja muutus seoses elektroni ülehüppega mõjutab happe pK väärtust, aga sellesama elektrivälja muutus seoses prootoni ülehüppega mõjutab elektonikanduri redokspotentsiaali väärtust*. Paardunud elektroni-prootoni transpordi puhul saab elektron järgmisele kandurile üle hüpata ainult siis, kui prootongi saab seda teha.

Niisugune mudel paistab olevat müstiliselt keeruline, arvestades, et elektronide transport toimub *piki membraani* paigutunud väikese arvu kandurite vahel (kompleksid I, III ja IV), prootonid aga läbivad membraani ristisuunas, hüpeldes sadade happerühmade ja vee molekulide vahel. Ei saa olla võimalik, et see paardunud regulatsioonisüsteem toimiks kõigi prootoni ülekannete puhul – elektroni ülekandeid on ju palju vähem! Ilmselt peab mudel olema konstrueeritud niimoodi, et paljusid paardumisi ei olegi vaja.

Juba kloroplastis elektroni-prootoni koostransporti kirjeldades leidsime, et sealne suur prootonite hulk lihtsalt ei mahu tülakoidi vedelikku ära. Eeldada tuli, et prootonid liiguvad membraanide pinnal või sees asuvates kanalites sarnaselt pärlitega kaelakees: tegu oleks nagu torustikuga, milles prootonid liiguvad tihedasti üksteise järel. Piltlikult öeldes, selleks, et ühes ahela otsas lisada veel üks prooton, peab teisest otsast üks otsekohe väljuma. Liikluse reguleerimiseks niisuguses torukeses jätkub aga ainsast survet avaldavast või takistavast astmest – seega vaja on vaid ühte paardunud elektroni-prootoni transpordi astet, et tõsta või langetada prootonirõhku kogu torukeses. Ühte niisugust astet kirjeldasime ülal, see funktsioneerib kompleksis IV.

Ka kompleksi I hüpoteetiline mehhanism sisaldas vaid väga lühikest lõiku, milles prootonitele avaldus elektronide ülekandega seotud jõud: see oli ubikinooni sidumistaskus, kus elektronikandurile saabuvate elektronide elektriväli tõukas Glu/Asp aminohappenelikut, mis olid esimesed membraanseoselisi NuoH alaüksusi läbivas laetud aminohapete rivis. Nende liikumine algatas konformat-

sioonimuutuse laine, mille tulemusena prootonid kandusid maatriksipoolsetest poolkanalitest üle membraani teisele küljele avanevatesse poolkanalitesse (joonis 9.14). Kuigi sealne mehhanism on detailides veel teadmata, on tähtis mõista, et ka prootonitranspordis on mingi üks või ainult mõni üldist kiirust määrav aste, ülejäänud teel tõukavad prootonid üksteist tagant.

9.11. ATP energeetika

ATP moodustumine ATP süntaasi abil on üsna sarnane nii fotosünteesis kui ka hingamises. Seega kõik, mis sai öeldud ATP sünteesi kohta seoses fotosünteesiga, ehtib ka hingamises – välja arvatud siiski mõned detailid. Kõigepealt see, et kui kloroplastis tuleneb prootonirõhu peamine komponent nende kõrgest kontsentratsioonist, siis mitokondris annab peamise jõu membraanil toimiv elektripotentsiaali vahe. Kui kloroplastis kulub ühe ATP sünteesiks 4 või isegi 4,66 H^+, siis mitokondriaalne ATP süntaas vajab selleks 3 või isegi ainult 2,66 H^+. Allpool selgitame, kuidas mõjuvad need erinevused ATP saagisele.

ATP kui raku universaalse energiakandja peamine erinevus elektronide energiast redoksreaktsioonides on *energia aluseks oleva jõu suund*: redoksreaktsioonides üle kanduvate elektronide energia põhineb elektroni ja tuuma vahelisel tõmbejõul, ATP energia aga peamiselt negatiivse laenguga hapnikuaatomite omavahelisel tõukejõul. Kui aatomist kaugel eemal asetseva elektroni energia lugeda nulliks, siis aatomituumale lähenedes muutub elektroni energia seda negatiivsemaks (madalamaks), mida lähemale tuumale ta tulla saab. See kehtib ka aatomitevahelise kovalentse sideme jaoks: aatomite üksteisest eraldamiseks tuleb teha tööd, mida nimetatakse sidemeenergiaks. Tehtud töö saab tagasi – st energia vabaneb uuesti – kui aatomid lasta molekulideks tagasi grupeeruda.

ATP-ga on asi keerulisem. Ka see aine püsib toatemperatuuril tugevasti koos niisamasuguste elektronsidemete abil nagu teisedki keemilised ühendid. Kui aga kujutleda, et oleme võimelised järsult katkestama fosfaate ühendava sideme, siis pääseb mõjule fosfaatrühmades kõrvuti asetsevate hapnikuaatomite elektronkatete vaheline tõukejõud, mille mõjul fosfaatrühm lendab eemale nagu püssikuul. Tõukejõud läheneb nullile alles siis, kui fosfaatrühm on kaugele eemaldunud. ATP-d kirjeldades kasutasime vedrupüssi sarnasust: fosfaatrühmaga ADP-le lähenedes nagu suruksime kokku tugeva vedru. Laetud seisus hoiab seda kinni päästik, millel on väga tugev, kuid vajaduse korral kõrvaldatav hoidmisjõud. ATP puhul on selleks päästikuks –O– sild fosfaatide vahel, mille saab katkestada, lisades sellele vee molekuli: ühele partnerile jääb $–OH^–$, teisele aga $–H^+$. ATP *energiarikas side tähendab seega kovalentset koos hoidvat sidet rühmade vahel, mis elektrivälja toimel omavahel tugevasti tõukuvad*. Kui fosfaatrühm eraldub lihtsalt vette, siis vabaneb teatud energia ka selle rühma sisemise reso-

nantsivõimaluse tõttu ortofosforhappes, kuid tähtsamad on siiski juhud, mil fosfaat kandub üle teisele molekulile, kuhu kinnitub niisamasuguse hapnikusilla kaudu nagu ATP-ski.

Fotosünteetilist ATP sünteesi käsitledes rõhutasime, et elusloodu üks suuremaid saavutusi on olnud redoksenergia muundamine ATP energiaks, teiste sõnadega, *mingite teiste molekulide* elektronide ja tuumade vahelise tõmbejõu kasutamine selleks, et ületada fosfaatrühmade vahelist tõukejõudu P_i-d ja ADP-d omavahel kokku surudes. Loodusel õnnestus konstrueerida kangitaoline süsteem, mille allapoole liikuvat õlga tõmbab tuuma suunas pürgiv elektron ühes molekulis, ülespoole liikuv teine õlg aga surub fosfaatrühma ADP ligi hoopis teises molekulis. Tuletagem meelde, et niisamasugust sarnasust rõhutasime kinooli molekuli oksüdeerides – selle ühe OH-rühma oksüdeerimine tõstis teise OH-rühma energiataset, aga seal toimus see üheainsa molekuli sees. ATP sünteesi jaoks täidab kangi rolli biomembraan, olgu see siis rakumembraan bakterites, sisemembraan mitokondris või tülakoidi membraan kloroplastis.

Eelnevas juba tutvusime, kuidas elektronid liiguvad piki membraani kandjalt kandjale. Kloroplastis alustavad nad oma teekonda fotosüsteemil II plastokinooli koosseisus ja lõpetavad selle fotosüsteemi I doonorpigmendil P700, olles energeetiliselt langenud 0,4 V võrra – enne kui fotosüsteemis I see energiakadu kompenseeritakse valgusenergia arvel. Hingamises alustavad elektronid teekonda kompleksil I ubikinooli koosseisus ja jõuavad lõpuks hapnikule kompleksil IV, olles energeetiliselt langenud 1,3 V võrra. Need arvud on aga standardpotentsiaal, mis vastab elektronide ülekandumisel vabanevale energiale ainult juhul, kui kõnealused kandurid on poole võrra redutseeritud – mis on tegelikkuses harv juhus.

Kui elektronide edasipääs peaks olema kusagil takistatud, tekib vastavas kanduris elektronide kuhjumine, ehk teisisõnu, tema tegelik redokspotentsiaal muutub negatiivsemaks, piirates elektronide ülekandumise kiirust. Üks tavalisemaid elektronide voolamist takistavaid tegureid ongi raskused koostransporditavatest prootonitest vabanemisel – nagu sektsioonis 9.10 kirjeldatud. Hingamises on elektronide voog läbi komplekside I, III ja IV paardunud prootonite transpordiga maatriksist läbi sisemembraani membraanidevahelisse alasse (fotosünteesis on niimoodi paardunud ainult voog läbi tsütokroomi b_6f, mis on kompleksi III analoog). Siit on juba kerge järeldada, et raskused prootonite ülekandel – näiteks tugev vastassuunaline elektriväli membraani poolte vahel või väga kõrge prootonite kontsentratsioon (madal pH) seal, kuhu prootonid tuleb vabastada – hakkab takistama elektronide liikumist. Prootonite rõhu tasakaal membraani poolte vahel on otseses seoses elektronide redokstasakaaluga ülekandeahela komponentide vahel.

Ja siit samm edasi ning olemegi jõudnud ATP/ADP tasakaalu juurde. Prootonirõhkude erinevus membraani

vastaskülgedel ongi see tõukejõud, mis surub omavahel kokku P_i ja ADP. Tasakaalutingimusena väljendatult tähendab see, et ATP/ADP suhe on tasakaalus prootonirõhkude suhtega membraanil, mis omakorda on tasakaalus elektronide *tegeliku* (mitte standard-) redokspotentsiaalide vahega transpordiahela kanduritel. Tasakaalumudelit edasi arendades oleks redokspotentsiaalide vahe transpordiahelas tasakaalus elektronidoonorite NADH/NAD^+ ($FADH_2$/FAD) redokssuhtega, mis omakorda on tasakaalus tsitraaditsükli vaheproduktide metaboolsete rõhkudega, jne, jne. (Kas panite tähele, et „potentsiaalide vahe" on tasakaalus „kontsentratsioonide suhtega"? Kui see on üllatav, siis pöörduge korraks tagasi lõiku 4.11.)

Aga tasakaalumudelit arendades ei tohi siiski unustada, et tasakaal on vaikuse seisund, milles voolamine puudub – see tähendab, puudub elu. Kõrvalekalle tasakaalust on elu olemasolu indikaator. Väike hälve tasakaalust võib näidata, et hetkel on elutegevus väheaktiivne. Suur hälve tasakaalust võib tähendada väga intensiivset elutegevust, aga ka seda, et haigus on kahjustanud ainevahetuse aparaati.

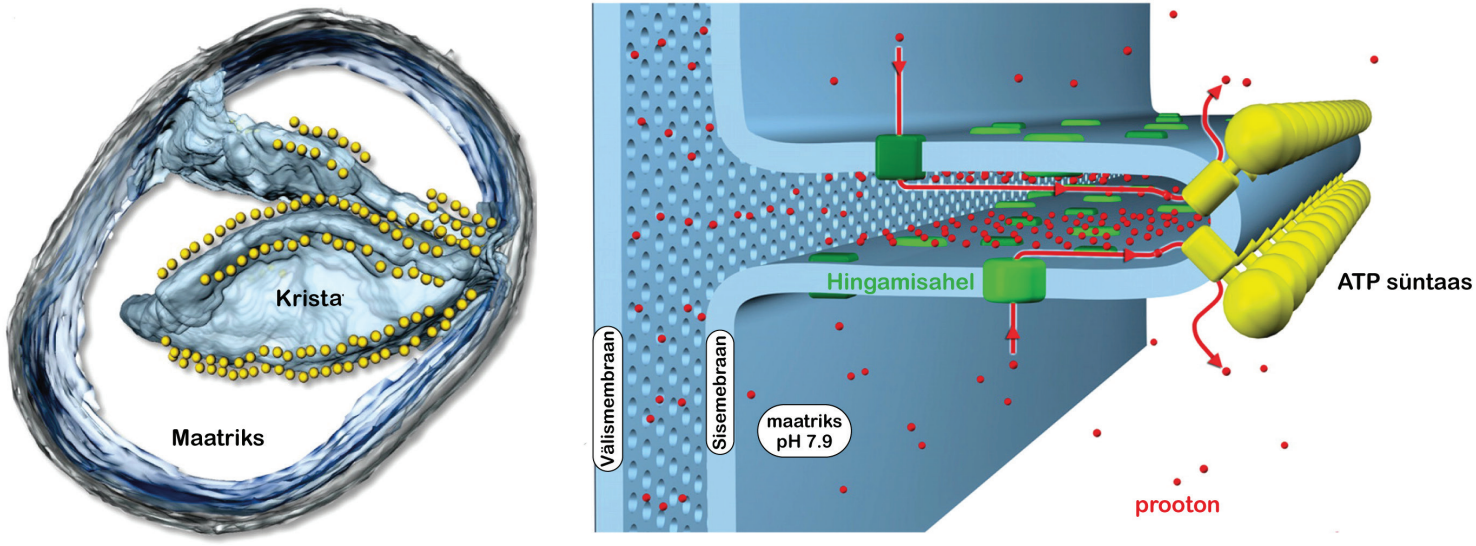


Kõrvalekalle tasakaalust on elu olemasolu indikaator.

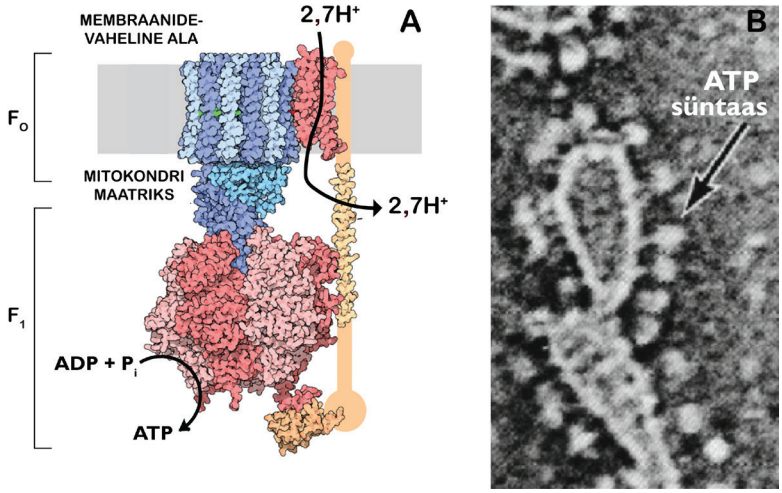
9.12. ATP moodustumine

Mitokondri elektronitranspordiahel pumpab prootoneid maatriksist membraanidevahelisse ruumi, kust need siis läbi *ATP süntaasi* ensüümi maatriksisse tagasi ringlevad. Kloroplastidest mäletame, et seal pumbatakse prootonid väga kitsasse tülakoidi luumenisse. Kuigi mitte nii tihedalt kui kloroplastis tülakoidid, on ka mitokondri sisemembraan voltunud *kristadeks*, mille sisemus on piisavalt kitsas, et takistada valgulise elektronikandja Cyt *c* laiali hajumist suuremasse membraanidevahelisse ruumi, aga võimalik, et isegi mõnevõrra kontsentreerida prootonid ATP süntaasi lähedusse (joonis 9.33).

Orgaanilise keemia seisukohast on ATP süntees fosfoanhüdriidsideme tekitamine ADP β-fosfaatrühma ja anorgaanilise fosfaadi vahel. Ensüüm ise kujutab endast vähemalt kahekümnest valgulisest alaüksusest koosnevat kompleksi, mis sarnaselt hingamisahela kompleksidega on ankurdatud mitokondri sisemembraani, ATP sünteesi reaktsioon aga toimub kompleksi maatriksisse välja ulatuvas osas (joonis 9.34).



Joonis 9.33. Hingamisahela komplekside ja ATP süntaasi paigutus mitokondri sisemembraanis. Prootoneid pumpavad hingamisahela kompleksid, nt kompleks I (roheline) ja prootoneid kasutav ATP süntaas (kollane) paiknevad eriti tihedalt membraani sissesopistustes – kristades.



Joonis 9.34. Mitokondriaalne ATP süntaas. Paneel A. ATP süntaas on mitokondri sisemembraanis paiknev multikompleks, mis katalüüsib ATP moodustumist ADP-st ja ortofosforhappest (P_i). Fosfoanhüdriidsideme moodustumine ADP molekuli β-fosfaatrühma ja ortofosforhappe molekuli vahel saab võimalikuks tänu prootonite liikumisele mitokondri membraanidevahelisest alast läbi ATP süntaasi mitokondri maatriksisse prootonirõhu erinevuse toimel. Paneel B. Elektronmikrofoto mitokondri sisemembraani fragmentidest.

Nagu kloroplastist juba teame, sisaldab ATP süntaasi maatriksisse ulatuv F_1-osa apelsinisarnaste segmentidena paigutatud kolm α- ja kolm β-alaühikut, mis kokku sisaldavad kolm reaktsioonitaskut, kus toimub ADP ja P_i vahelise fosfoanhüdriidsideme teke. Reaktsioonitaskud paiknevad F_1-osa α- ja β-alaüksuste kokkupuutepinnal ning on peidetud valgu sisemusse (joonis 9.35). Reaktsioonitaskud sisaldavad spetsiifilisi evolutsiooni käigus konserveerunud aminohappejääke, mis vesiniksidemete kaudu substraatmolekulide erinevaid osi seovad. Tugev seondumine valgu aminohappejääkidega alandab reaktsiooni vaba energia muutust sedavõrd, et mõõtmiste järgi ei ole see enam +30 kJ mol^{-1} nagu vesilahuses, vaid –2 kJ mol^{-1} juures. See tähendab, et võrreldes lahuses toimuva reaktsiooniga on ensüümil kulgeva reaktsiooni ADP + P_i ⇄ ATP tasakaal juba veidi produkti ATP poole nihutatud. ATP süntaasi valk ise alandab reaktsiooni energiavajadust, sellega kallutades reaktsiooni tasakaalu produkti ATP suunas – umbes nii, nagu toimuks reaktsioonitaskus substraatne fosforüülimine.

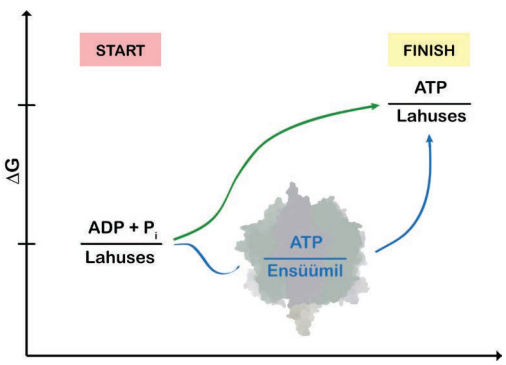
Kui see oleks nii lihtne, siis oleks see karjuvas vastuolus teadmisega, et ensüüm ehk katalüsaator ei muuda reaktsiooni tasakaaluolekut: ATP süntaas näib just seda tegevat. Vastuolu laheneb sellega, et reaktsioon toimub ja ATP tekib küll reaktsioonitaskus, kuid seal ta siis on ja välja ei pääse, sest on valguga seotud vesiniksidemete kaudu. Energia jäävuse seadust petta ei saa: kui seondumine



Joonis 9.35. ATP süntaasi kolm reaktsioonitaskut paiknevad maatriksisse ulatuva F_1-kompleksi α- ja β-alaühikute kokkupuutepinnal.

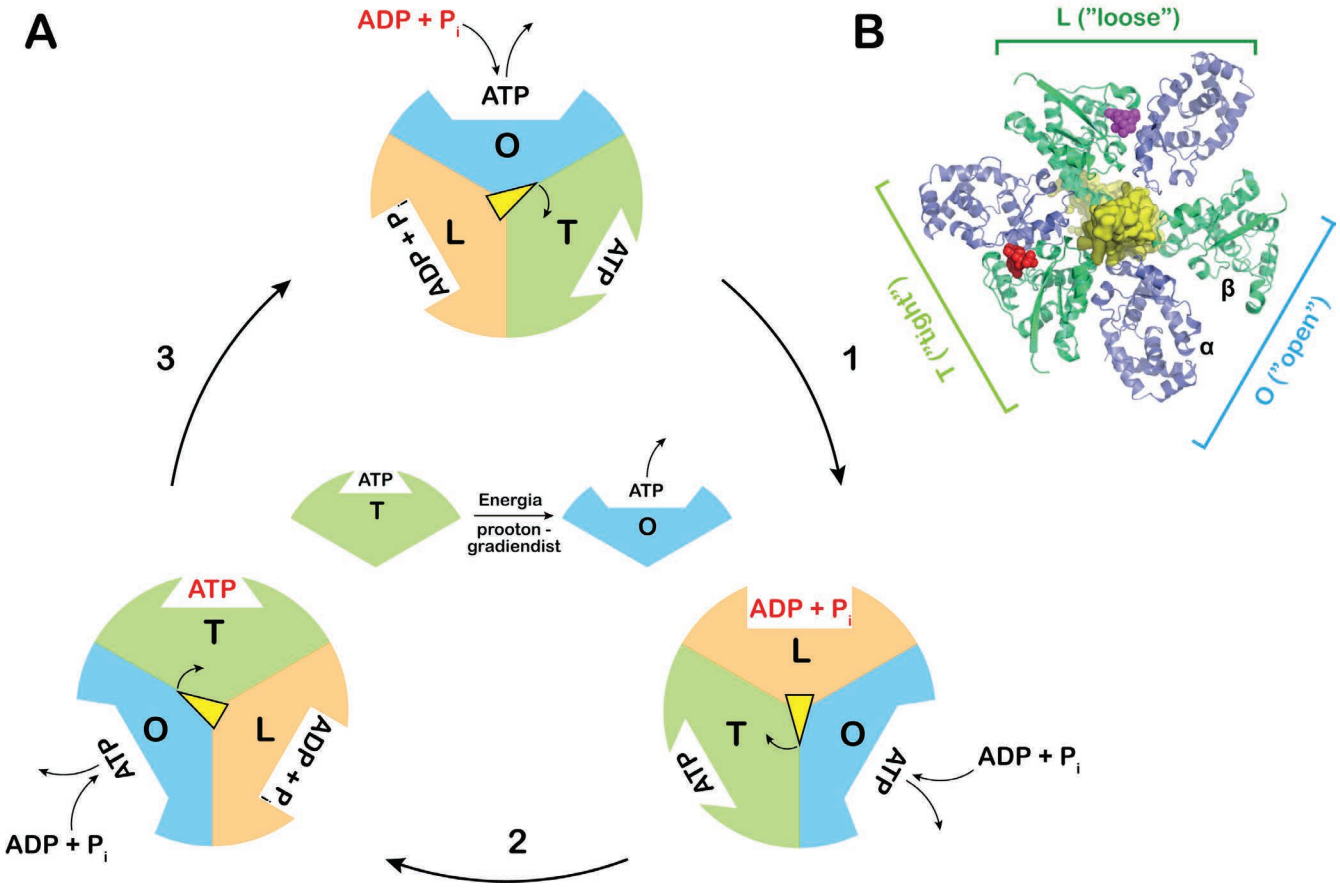
valguga võimaldas reaktsioonil kulgeda ilma välise energia lisamiseta, siis tuleb seesama energia lisada hiljem, et tekkinud produkt valgu küljest kätte saada (joonis 9.36).

Niisugune mehhanism eeldab juba iseenesest reaktsiooni toimumist ajas järjestikuste etappidena. Esimeses etapis (O – *open*, joonis 9.37A) on tasku avatud, lastes sealt väljuda vastsünteesitud ATP ja siseneda uuel lähteainete paaril ADP + P_i. Ajaliselt järgmises etapis (L – *loose*) on seesama tasku lõdvalt kinni, orienteerides lähteained ja sidudes need valguga reaktsiooni toimumiseks soodsas asendis. Kolmandas etapis (T – *tight*) on tasku suletud, on toimunud ADP ja P_i vaheline seondumisreaktsioon, kuid tekkinud ATP jääb valguga tugevasti seotuks. Jõudmaks tagasi esimese etapini O, toimub ensüümis *energiat nõudev konformatsiooniline muutus*, mis katkestab sidemed valgu ja vastsünteesitud ATP vahel, võimaldades sel reaktsioonitaskust väljuda ja uutel substraatidel siseneda. Kõik kolm ringikujuliselt paiknevat

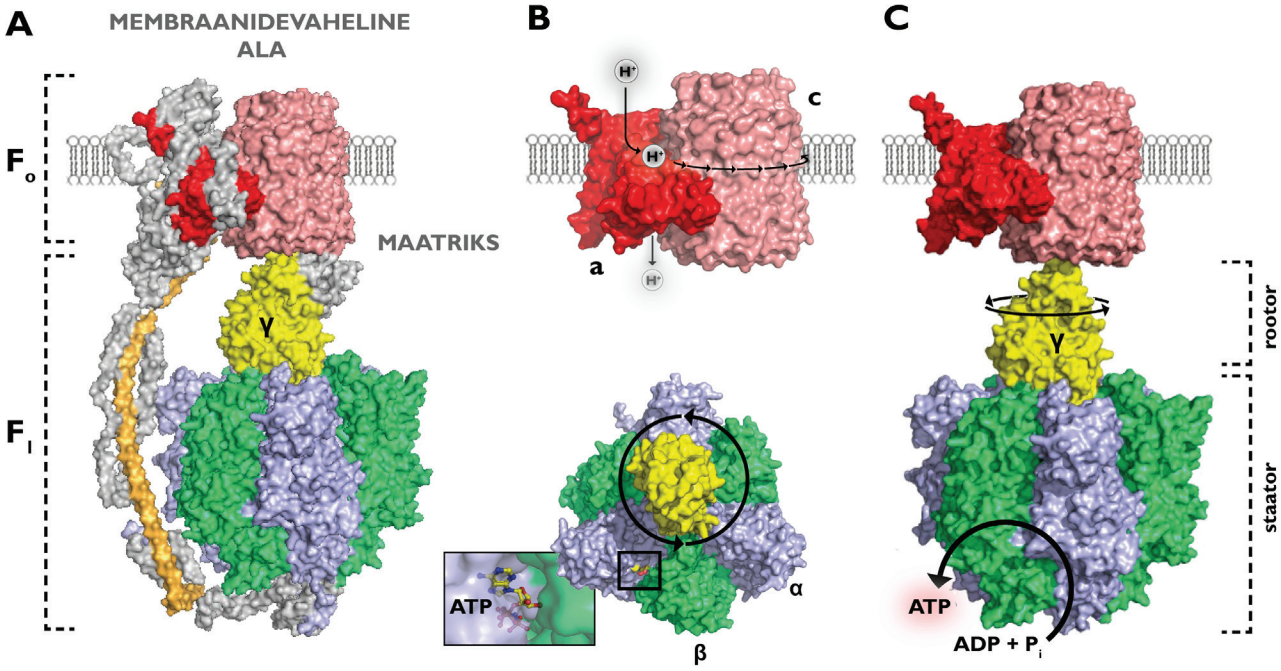


Joonis 9.36. ATP sünteesi etapid reaktsiooni energia teljestikus. Lahuses on ADP ja P_i energia nullnivool. Ensüümile seotuna toimub substraatide ühinemine iseenesest, sest vesiniksidemed substraatide ja ensüümi aminohapete vahel võimaldavad seda. ATP lahti rebimine ensüümist ja väljavise lahusesse nõuab välise energia lisamist.

reaktsioonitaskut läbivad ühel ja samal ajahetkel niisuguseid etappe järgemööda (joonis 9.37B):
üks, O, vabastab vastvalminud ATP ja seob lahusest tuleva ADP ja P_i, sellele γ-valgu ringil eelnenud taskus toimub juba substraatide ruumiline orienteerimine ja ensüümiga sidumine, veelgi



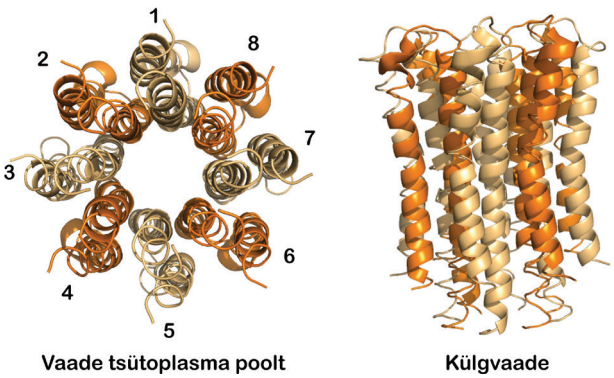
Joonis 9.37. ATP sünteesi kolm etappi. Etapis O väljub vastsünteesitud ATP ja sisenevad substraadid. Etapis L orienteeritakse substraadid ja seotakse ensüümiga. Etapis T on ATP tekkinud, kuid ensüümiga veel tugevasti seotud. Etapis O väljub vastsünteesitud ATP ja sisenevad uued substraadid. Perioodilise muutumise põhjuseks on γ-alaüksuse (kollane) pöörlemine, mille põhjustab prootonite rõhk ja mis F_1-osa struktuuri mehaaniliselt mõjutades kutsub esile kirjeldatud kolme etapi läbimise.



Joonis 9.38. Pagaripärmi *Saccharomyces cerevisiae* ATP süntaasi ruumiline ülesehitus. Paneel A: ATP süntaas jaguneb mitokondri sisemembraani ankurdatud F_O-domeeniks ja maatriksis paiknevaks ATP-d sünteesivaks F_1domeeniks. Alaüksus *a* juhib prootonid pöörlevasse ringstruktuuri *c*. Alaüksus γ kannab pöörlemise energia reaktsioonitaskuteni domeenis F_1. Alaüksused *b* ja *d* stabiliseerivad F_1-domeeni asendi F_o-domeeni suhtes. Paneel B: prootonid liiguvad membraanidevahelisest alast läbi F_o-domeeni (punane + roosa) maatriksisse. Prootonite vool paneb pöörlema *c* alaüksuse (roosa), mis mitokondri ATP süntaasis koosneb 8-st identsest alaüksusest. Alaüksuse *c* pöörlemine kandub üle F_O ja F_1 ühendavale *γ*-alaüksusele (kollane). *γ*-alaüksuse pöörlemine kutsub omakorda esile perioodilised struktuurimuutused F_1-osa *α*- (helesinine) ja *β*- (roheline) alaüksuses. Paneel C: et ATP süntees toimub alaüksuste *α* ja *β* vahelisel piirpinnal, muudab alaüksuse γ asend sedavõrd α ja β konformatsiooni, et vastavalt γ asendile läbivad need kolm erinevat seisundit: 1) ATP väljumine ja uue substraadi ADP + P_i sidumine, 2) substraatide orienteerimine ja sidumine ensüümiga, 3) ATP moodustumine valguga seotuna.

eelnenud sammul toimub fosfoanhüdriidsideme teke. Tähtsaim ehk ongi etapp, millega alustasime – see, mis seob vastmoodustunud ATP reaktsioonitaskust lahti ja avab tasku produkti vahetumiseks substraadi vastu.

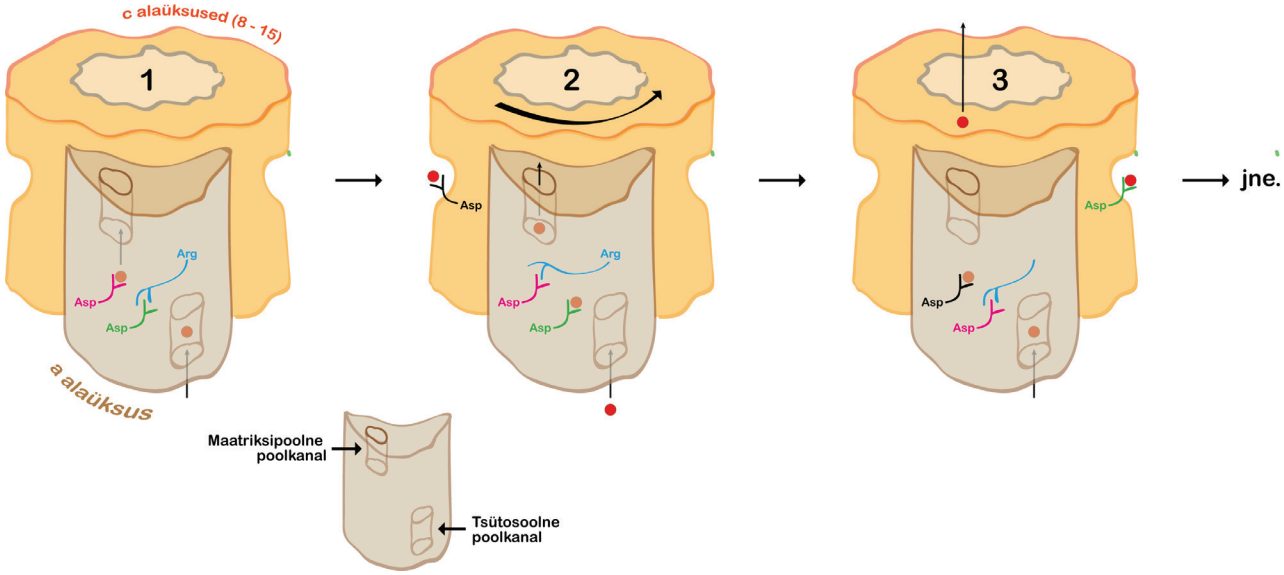
Joonis 9.38 näitab ülalkirjeldatud mehhanismi struktuurseid aluseid pagaripärmi näitel. Energeetiline mootor F_0, mis paneb pöörlema γ-valgu, asetseb membraani sees. Katalüütiline osa F_1 ulatub maatriksisse. Alaüksus *a* juhib prootonid pöörlevasse alaüksusesse *c*. Alaüksus γ (kollane) kannab pöörlemise energia reaktsioonitaskuteni.



Joonis 9.39. ATP süntaasi *c*-alaosa härja (*Bos taurus*; PDB ID: 5ARA) mitokondrist. Arvatavasti koosneb kõigi loomade ATP süntaasi *c*-alaosa kaheksast identsest polüpeptiidist (võrdluseks: *Escherichia coli* ATP süntaasi *c*-alaosas on neid polüpeptiide 15). Nende polüpeptiidide arv on võrdne ATP süntaasi ühel täispöördel seda läbivate prootonite arvuga. Et ühe täispöörde käigus tekib kolm molekuli ATP-d, teeb see ühe ATP molekuli sünteesiks vajalikuks prootonite arvuks 8/3 ehk 2,7 prootonit ATP kohta.

Üks huvitavaid küsimusi seoses ATP sünteesiga on see, kuidas risti läbi membraani mõjuv prootonirõhk põhjustab ringstruktuuri *c* pöörlemise (joonis 9.40).

Joonis 9.40 näitab lihaste töömehhanismiga sarnast astmelist liikumist, mille käigus *a*-alaüksuse arginiin ja *c*-alaüksuse asparagiinhape vahetavad omavahelisi sidemeid, samal ajal *c*-ringi edasi keerates. Tähtis niisuguse mehhanismi puhul on aga see, et *c*-ringi pöörav jõud peab olema seotud prootonite rõhuga, mis on suunatud risti läbi membraani. Kuidas kandub membraaniga ristisuunas olev jõud üle pöörlemisjõuks, selle küsimusega puutusime kokku juba kloroplasti ATP süntaasi juures. Lahendus peitub siin sellessamas molekulaarses nähtuses, mille kaudu vedelikule väljastpoolt avaldatav jõud kandub edasi kõikides suundades: vedelikes on molekulid nii tihedasti üksteise kõrval, et juurde ei mahu ühtegi, enne kui mõni teine kusagil ära läheb. Avaldades rõhku ühes kohas, surume me seal olevaid molekule kokku. Nemad leiavad endale uue koha alles siis, kui mõni



Joonis 9.40. Prootonite liikumine läbi ATP süntaasi paneb F_o-osa pöörlema. F_O-osa sisaldab ankurdatud *a*-alaüksust (beež) ja 8–15 *c*-alaüksusest moodustunud ringstruktuuri (oranž). Alaüksus *a* sisaldab tsütosooli- ja maatriksipoolset prootonikanalit. Membraanidevahelisest ruumist siseneb prooton (punane mumm) *a*-alaüksusesse tsütosoolse poolkanali kaudu ja seondub ühe *c*-alaüksuse asparagiinhappe (roheline) karboksüülrühmaga. Selle tagajärjel katkeb senine side *a*-arginiini (sinine) ja *c*-alaüksuse asparagiini (roheline) vahel ning see arginiin seondub järgmise *c*-alaüksuse asparagiinhappega (lilla), puksides viimaselt maatriksipoolsesse poolkanalisse asparagiinhappega (lilla) seni seotud prootoni. Nüüd liigub *c*-alaüksustest koosnev silinder astme võrra edasi – nii et arginiiniga seotud lilla asparagiinhape satub rohelise asparagiinhappe kohale. Tsütosoolsest poolkanalist pressib sisse järgmine prooton, hüppab lilla asparagiinhappe karboksüülrühmale ja kogu protsess kordub, keerutades *c*-alaosadest koosnevat silindrit. Ühe ringi tegemiseks kuluv prootonite arv võrdub *c*-alaosade arvuga silindris.

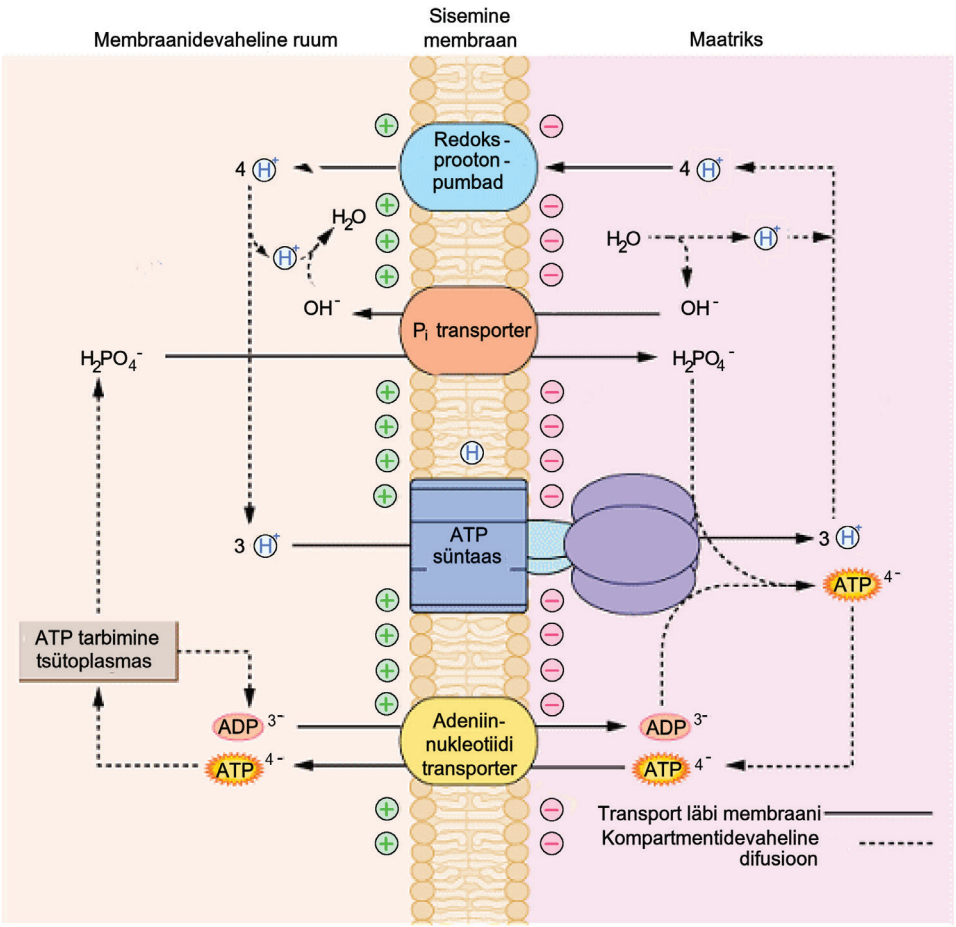
teine molekul eemaldub – ükskõik kus või missuguses suunas. Niisugune kohavahetus on võimalik vedelikes, kus molekulide asukoht ei ole fikseeritud, kuid ei ole võimalik tahkistes, kus iga molekul on naabriga seotud kindlas asendis.

Sellest lihtsast pildikesest jõuame aga jällegi juba välja öeldud tähtsa järelduseni: prootoneid membraani ühel ja teisel küljel ei maksa vaadelda vedelikus ringi hulpiva gaasina – nii nagu nende kontsentratsioon oleks ehk 10^{-7}- või 10^{-8}-molaarne, sõltuvalt pH väärtusest. Läbi membraani kantavatest prootonitest suurem osa seondub prootonikanalitesse membraani pindadel, kus nad moodustavad üsna pidevad ahelad. Kui kompleksid I, III või IV suruvad kanalisse prootoni juurde, siis on see võimalik ainult juhul, kui kanali teises otsas – ATP süntaasi *c*-rootoris – toimub pööre, mis eelmise prootoni sealt eemaldab. Kogu prootonite ringlus on nagu hüdrauliline mehaanikasüsteem, milles õlisurve asemel toimib prootonite surve. Katsetes mõõdetud pH väärtus maatriksis või tsütosoolis on aga prootonite kontsentratsioon, mis on tasakaalus kanalites seotud prootonitega – umbes nii nagu veeaur on tasakaalus vedela veega.

9.13. ATP transport maatriksist tsütosooli

ATP süntaasi reaktsioonitaskud paiknevad ensüümi maatriksisse ulatuvas osas, seega vabaneb sünteesitud ATP maatriksisse. Vaja on seda aga raku teistes osades, nii et ATP tuleb läbi membraani maatriksist välja viia, selle vastu aga lähteained ADP ja P_i sisse tuua. Vastav adeniin-nukleotiidi transporter ja fosfaadi transporter on mitokondri membraanis tõesti olemas, aga selles vahetuskaubas on üks probleem: kõik transporditavad ained on ioonid, kuid ühes ja teises suunas vahetatavate ioonide laengud ei ole võrdsed – seega koos nukleotiididega transporditakse ka laenguid, mis nõuavad kompensatsiooni prootonite transpordi arvel (joonis 9.38). Kõigepealt, kui ATP on maatriksi pH väärtusel peamiselt ATP^{4-}, siis ADP on vastavalt ADP^{3-}. Iga niisugune vahetus viib maatriksist välja negatiivse laengu, mis on samaväärne positiivse laengu ehk prootoni sissetoomisega – ilma et see oleks ATP sünteesile kaasa aidanud. Õnneks küll tuleb koos fosfaatiooniga maatriksisse negatiivne laeng, nii et kokkuvõttes laengud tasakaalustuvad.

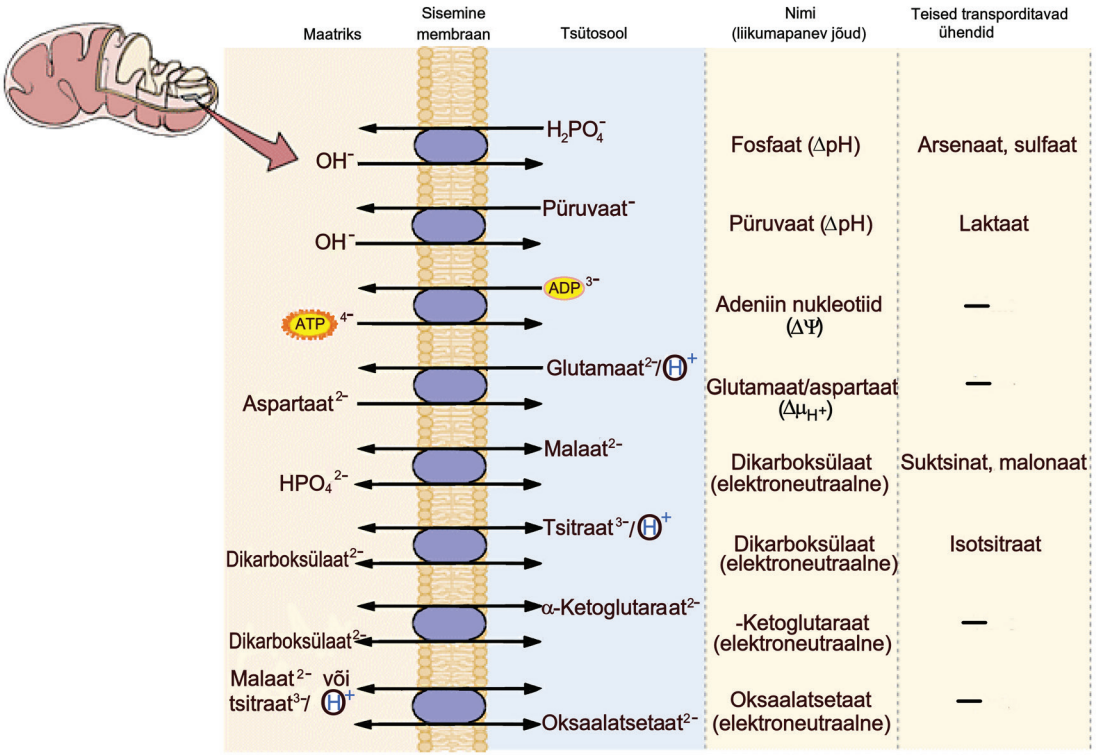
Probleem on aga selles, et kui ATP negatiivne laeng viiakse välja tõugatuna membraani potentsiaaligradiendi poolt, siis P_i negatiivse laengu sissetoomine toimub vastu potentsiaaligradienti, milleks tuleb kulutada energiat. Lahendus on leitud niimoodi, et P_i transporter on mehhanismi seisukohast antiporter, mis vahetab $H_2PO_4^-$ iooni OH^- iooni vastu, sellega neutraliseerides membraanpotentsiaali vastumõju – aga bilansi seisukohast on OH^- väljaviimine samaväärne H^+ sissetoomisega ilma ATP süntaasi läbimata. See üks H^+ lisandub iga ATP sünteesiks kulutatavate prootonite arvule, kuigi ei lisandu ATP sünteesi toetavasse energiasse. Kokkuvõttes



Joonis 9.41. Ioonide vahetus mitokondri sisemembraanil seoses nukleotiidide ja fosfaadi transpordiga. $ADP^{3-} + P_i^-$ sisse toodud laengute summa tasakaalustab ATP^{4-} välja viidud laengu, kuid P_i toob sisse eraldi transporter, mis tarbib ühe H^+.

nõuab ATP maatriksist välja viimine ühe prootoni sissetoomist lisaks nendele, mis energiseerivad ATP sünteesi.

Adeniin-nukleotiidi transport ei ole kaugeltki ainus kaubavahetus, mis mitokondri sisemembraanil toimub (joonis 9.42). Maatriksist ATP väljavedu toimetavate kõrval on olulised veel reduktiivjõu transporterid: näiteks tsütosoolis tekib glükolüüsi käigus NADH, mis oksüdeerimiseks tuleb transportida mitokondri maatriksisse. Nende transporterite funktsioonis mängib tähtsat rolli malaadi ja oksaalatsetaadi vaheline redoksülekanne: tsütosoolis redutseeritakse oksaalatsetaat malaadiks, oksüdeerides selleks NADH. Malaat siseneb maatriksisse, kus oksüdeeritakse



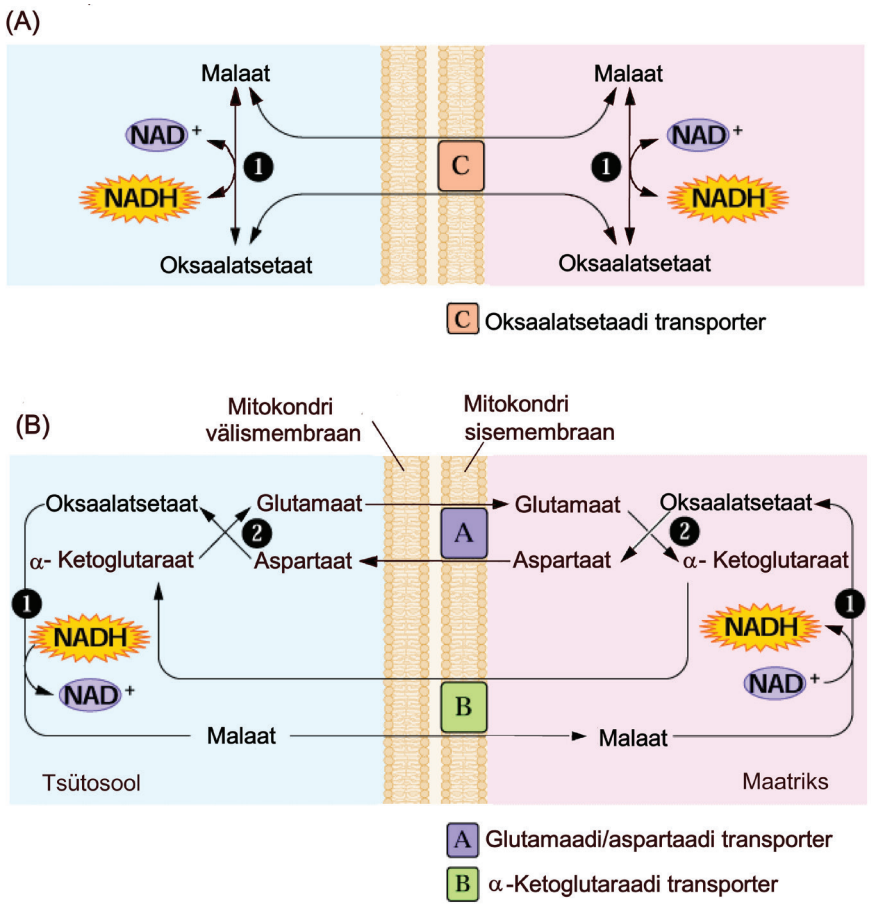
Joonis 9.42. Mitokondri sisemembraani tähtsamad transporterid.

oksaalatsetaadiks, redutseerides NAD^+. Tekkinud oksaalatsetaat viiakse jällegi tsütosooli, kas otsevahetusel malaadi vastu või siis aminohapete vahendusel.

Joonisel 9.43 on kujutatud transpordisüsteem, milles koos reduktiivjõuga ringleb ka aminorühm. Maatriksis oksüdeeritakse malaat küll oksaalatsetaadiks, kuid see ei välju kohe, vaid kõigepealt transamineeritakse aspartaadiks glutamaadilt pärit aminorühma kulul. Glutamaat ise oli äsja sisenenud glutamaat/aspartaat transporteri vahendusel. Tsütosoolis deamineeritakse aspartaat oksaalatsetaadiks, kandes aminorühma *α*-ketoglutaraadile ja sellega süntee-sides glutamaadi. See keerukam süsteem võimaldab koos reduktiivjõuga transportida ka aminorühma, mis on väärtuslikuks lähteaineks valkude sünteesimisel mitokondris. Mitokondri membraanis töötavatest transporteritest oli juttu ka aljaotuses 8.6.

9.14. P/O suhe kui oksüdatiivse fosforüülimise põhiparameeter

Oleme nüüd läbi vaadanud oksüdatiivse fosforüülimise mõlemad komponendid – elektronide transpordi hingamisahelas ühelt poolt ja selle tulemusena tekitatud



Joonis 9.43. Reduktiivjõu transporterid mitokondri membraanis. Lihtsaim neist on oksaalatsetaadi transporter, mis vahetab oksaalatsetaadi malaadi vastu (paneel A), keerukam on malaadi vahetus α-ketoglutaraadi vastu (paneel B).

prootonirõhu arvel toimuva ATP sünteesi teiselt poolt. Need teadmised võimaldavad meil bilansi kokku panna, arvutades koos elektronidega läbi kantud prootonite arvu ja võrreldes seda ATP sünteesiks kuluva prootonite arvuga. Rehkendame välja, mitu molekuli väärtuslikku ATP-d saab toota – kõigepealt 3C substraadi oksüdeerumisel CO_2-ks tsitraaditsükli ühe ringi jooksul, aga sellesama arvu saab suhestada ka hapniku redutseerimisse. Alustame 3C ühendist, sest tsitraaditsükli pöörde jooksul stabiliseerub stöhhiomeetriline suhe NADH ja $FADH_2$ vahel.

Tsitraaditsükli ühe ringiga oksüdeeritakse 3C ühend, mille käigus vabaneb $3 \cdot 4 = 12$ e^-, millest 10 e^- paigutuvad viiele NADH-le ja 2 e^- ühele $FADH_2$-le. NADH-lt sisenedes transporditakse iga elektroni kohta paardunult 2 H^+ komplek-

sis I, 2 H^+ kompleksis III ja 2 H^+ kompleksis IV (viimases 1 H^+ substraadina pluss 1 H^+ transporditud). Kui aga kompleksi IV substraatprootonid ongi needsamad, mis UQ redutseerumisel maatriksisse maha jäid, siis substraatprootoneid arvestada ei tule. Seega oleks kompleksi IV resultaat 1 H^+ iga e^- kohta. Prootonitransport ühe NADH-lt O_2-le kanduva elektroni kohta on 2 + 2 + 1 = 5.

$FADH_2$-lt sisenedes jääb mängust välja kompleks I, ülejäänu on seesama. Seega prootonitransport ühe $FADH_2$-lt O_2-le kanduva elektroni kohta on 2 + 1 = 3. Summaarne H^+ transport 5 NADH = 10 e^- kohta on $10 \cdot 5 = 50$ ja ühe FADH = 2 e^- kohta $2 \cdot 3 = 6$. Ühe 3C substraadi oksüdeerumisel transporditakse kokku 56 H^+.

Nüüd vaatleme nende prootonite kasutamist. Kui ATP süntaasi C-ringil on 8 alaühikut, siis kulub 8 / 3 = 2,67 H^+ iga ATP kohta, kuid sellele liitub 1 H^+ P_i sissetoomiseks, seega on kulu 3,67 H^+ ATP kohta. 3C substraadi oksüdeerimisel sünteesitakse 56 / 3,67 = 15,3 ATP, seega 30,5 ATP glükoosi kuue C aatomi kohta. Kui arvutada ühe süsiniku kohta, siis suurus 5 ATP/CO_2 on tunduvalt rohkem kui fotosünteesis, kus seesama väärtus oli 3 ATP/CO_2. Erinevus tuleb peamiselt sellest, et CF_0 ühikuid on kloroplasti ATP süntaasil vähemalt 12, uuematel andmetel isegi 14, aga mitokondri ATP süntaasil on 8 C-ringi alaühikut.

Selle lõigu pealkirjas lugesime tähtsaks ATP/O_2 suhet, mida eksperimentaalsetes töödes on määratud P/O suhtena. Süsivesiku tasemel redutseeritud substraadi puhul – nagu seda on glükoos – on eraldunud CO_2 ja neeldunud O_2 suhe täpselt 1,0, sest neli elektroni redutseerivad O_2 kaheks H_2O molekuliks. Ülal teoreetiliselt tuletatud suhe 5 ATP/CO_2 tähendaks siis suhet P/O = 2,5. Selle väärtuse katseline hindamine on põhinenud mitokondris toodetud ATP ja selle käigus ära kulutatud hapniku koguste võrdlemisel. Täpse ja usaldusväärse väärtuse leidmine on olnud aga äärmiselt keerukas. Probleemideks on siin olnud hapniku sisselekkimine mõõtmiskambrisse, hapniku vees lahustuvuse suur temperatuurisõltuvus, hapnikuelektroodi (oksügraafi) täpne kaliibrimine, hapniku nulltaseme tuvastamine ja veel palju muud. Seda arvestades pole imestada, et kirjanduses avaldatud ja sealtkaudu õpikutesse jõudnud P/O suhte väärtused on erinevatel aegadel kõikunud vahemikus 0,96–3,3 NADH ja 0,88–2,2 $FADH_2$ sisendi kohta. Meie tuletatud 2,5 mahub kenasti selle väärtusteparve sisse.

9.15. ATP/ADP suhe

Lõigus 4.18 tuletasime valemi 4.65, mis võimaldas arvutada tasakaalulist ATP/ADP suhet sõltuvalt membraani energiast – selle prootonirõhust – ja ühe ATP sünteesiks kasutatavate prootonite arvust. Teeme siin arvutused mõningate huvitavamate juhtude jaoks.

Katseliselt on määratud, et imetajate mitokondris jääb membraanipotentsiaali ΔE väärtus 0,15 voldi lähedale. Arvestades mitokondri sisemembraani

elektriliseks mahtuvuseks 1 mikrofarad cm^{-2} ja sisemembraani pindalaks $6 \cdot 10^{-8}$ cm^2, vastab nii suur potentsiaali erinevus umbes 54 000 prootoni ehk ligi 10^{-19} mooli prootonite ülehulgale mitokondri sisemembraani välisküljel. Kuigi ebatäpne, on see väga tähtis teadmine, sest näitab, kui vähe prootoneid on vaja läbi membraani kanda, et genereerida ATP sünteesimiseks piisavat elektripotentsiaali vahet. Kui ATP süntaas on aktiivne, võimaldades kiiret prootonite ringlust, siis aitaks juba mikrohulgast 10^{-19} moolist prootonitest, et tekitada piisav potentsiaalide vahe, mis needsamad prootonid läbi ATP süntaasi maatriksisse tagasi surub. Sellisel juhul oleks prootonirõhk ainult elektriline ning mingit ΔpH-d – mikromolaarseni ulatuvat prootonite kontsentratsiooni – ei oleks vaja koguda.

Milline on aga mitokondri membraanil tegelik prootonite kontsentratsiooni erinevus ehk ΔpH? Erinevate rakuosade pH väärtuste mõõtmised on mitokondri maatriksi pH väärtuseks andnud umbes 7,9, tsütosooli pH väärtuseks aga 7,35, mis annab ΔpH väärtuseks 0,55 ühikut ehk prootonite kontsentratsioonide suhteks veidi vähem kui 4. See vastab ülalkirjeldatud olukorrale üsna hästi: mitokondri prootonirõhus on kontsentratsiooni erinevusest tingitud panus väga väike, peamine osa selles on elektriväljal. Siinkohal tuleb aga selgitada, miks ATP/ADP suhte arvutamiseks võib ikkagi kasutada prootonite kontsentratsioonide suhet lahuses, kuigi eespool rõhutasime, et tegelikult mõjub ATP süntaasile prootonite rõhkude suhe prootonikanalites: me nimelt eeldame, et veeauru analoogia põhjal on vedeliku pH kaudu mõõdetavate prootonikontsentratsioonide *suhe* membraani poolte vahel seesama mis prootonikanalites toimivate rõhkude *suhe*.

Kasutades konstante $R = 8{,}314$ J K^{-1} mol^{-1} ja $F = 96\,500$ C mol^{-1} ning kehatemperatuuri $273 + 37 = 310$ K, võtame valemis 4.65 ATP süntaasi tööparameetriteks $n = 2{,}67$, prootonite rõhkude suhte maatriksis ja tsütosoolis $H_i/H_o = 4$ (ΔpH = 0,6), transmembraanse potentsiaalivahe $\Delta E = 0{,}15$ V ja fosfaadi kontsentratsiooni $P_i = 0{,}005$ M. Nende arvväärtustega saame tasakaalulise ATP/ADP suhte 4,67. See suhe oleks piisavalt kõrge tasakaalu olukorras, kuid ei sisalda varu, lubamaks seda aktiivse metabolismi tõttu tasakaalust eemaldudes tunduvalt langeda. Nimetame selle väärtuse standardsuhteks, et selle juurde hiljem tagasi pöörduda, ja vaatame, kuidas ATP süntaasi tööparameetrite muutmine sellele mõjub.

Fosfaadi kontsentratsiooni muutmine mõjub proportsionaalselt: P_i kontsentratsioonil 1 mM oleks ATP/ADP = 0,93, milles ei ole enam varu tasakaalust alla langemise jaoks. Kriitiline aga on just elektriväli ΔE ise, sest nii kõrge potentsiaalide vahe on lähedal lipiidmembraani läbilöögile: näiteks 40 Å paksu membraani sees oleks väljatugevus $0{,}15 / (40 \cdot 10^{-7}) = 37\,500$ V mm^{-1}, mis ületab transformaatorite jahutusõlides lubatava väljatugevuse 30 000 V mm^{-1}. ATP/ADP suhe on aga väga tundlik elektrivälja

tugevuse langetamise suhtes – näiteks kui ΔE = 0,13 V, oleks ATP/ADP suhe juba 0,63, mis kindlasti on alla metabolismis lubatava piiri. Tugevat abi oleks aga mõningast ΔpH tõusust: näiteks tõstes see väärtuseni 1, võib elektrilise komponendi langetada 0,13 V-ni ja ATP/ADP suhe oleks ikkagi 7,3. See suhe, mis saavutatakse kombineeritud prootonirõhuga ΔpH = 1 pluss ΔE = 0,13 V, võiks olla turvaline aktiivse metabolismi toetamiseks.

Kui eeldaksime hetkeks, et kogu prootonirõhk saavutatakse kontsentratsioonide suhtega, samal ajal kui ΔE = 0, läheks vaja väga kõrget suhet H_i/H_o = 1500 (ΔpH > 3) et tõsta ATP/ADP väärtuseni 10,7. Nii kõrge pH väärtus maatriksis, pH > 10, ei tule tsitraaditsükli seisukohast kõne allagi. Järelikult on meie poolt valitud väärtused ΔpH = 1 ja ΔE = 0,13 V optimaalsed, arvestades ATP sünteesiks saada olevat väikest prootonite arvu n = 2,67. Ka kirjanduse andmetel põhinevad väärtused ΔpH = 0,55 ja ΔE = 0,15 V oleksid energeetiliselt võimalikud, kuid see membraanpotentsiaali väärtus on läbilöögile ohtlikult lähedal.

Need arvutused näitavad, et ATP süntaasi F_0 ringi 8 alaüksust – nii nagu see imetajates on mõõdetud – on evolutsiooni ökonoomsuse viimane piir. Kuigi ökonoomne, nõuab see energiseerituse kõrget taset, mis asub kriitiliselt lähedal membraani elektrilisele purunemisele ja tsitraaditsükli töö häirumisele keskkonna liigse aluselisuse tõttu. Juba F_0 alaüksuste arvu suurendamine ühe võrra ehk prootonite kulu suurendamine väärtuseni 3 ATP kohta kergendaks tunduvalt membraani energiseerimissuhete ΔpH ja ΔE valikuvõimalusi. Näiteks meie valitud ΔpH ja ΔE standardväärtustel tõuseks ATP/ADP suhe 4,67-lt 48-ni.

9.16. ATP sünteesi energeetiline kasutegur

Eelmise lõigu arvutused kehtisid tasakaaluolukorras, mil kasutegur oleks 100%, aga kahjuks ATP-d seejuures ei sünteesita ega kulutata. Kirjeldamaks sedasama reaktsiooni tööolukorras, peaksime teadma metabolismis kulutatava ATP voo kiirust ja ATP süntaasi piiranguid, mis takistavad nõutava ATP hulga tootmist. Selle keeruka arvutuse vältimiseks anname lihtsalt ette mingi tegeliku ATP/ADP suhte väärtuse ja valemit 4.64 rakendades küsime, kui suur oleks ATP sünteesi reaktsiooni vaba energia muutus mooli kohta selles konkreetses olukorras. Kui see tuleb väiksem, siis selle väärtuse suhe tasakaalulises olukorras rakendatud energiasse olekski ATP sünteesi kasutegur.

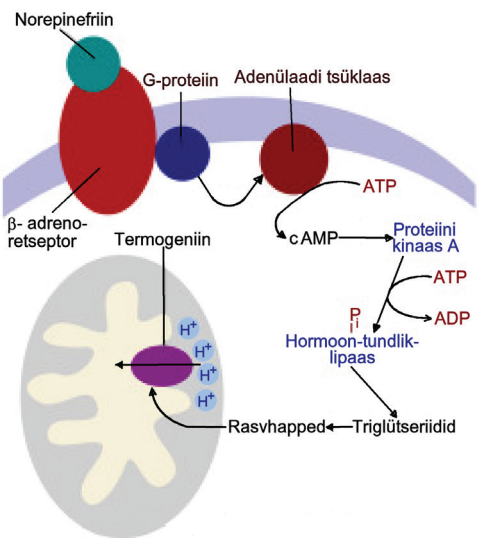
Võtame kõigepealt eelmises lõigus rakendatud standardparameetrid n = 2,67, prootonite kontsentratsiooni suhte maatriksis ja tsütosoolis H_i/H_o = 4 (ΔpH = 0,6), transmembraanse potentsiaalivahe ΔE = 0,15 V ja fosfaadi kontsentratsiooni P_i = 0,005 M. Nende arvväärtustega saame tasakaalulise ATP/ADP suhte 4,67 ja seda toetavaks vabaenergia muutuseks valemis 4.66 ΔG = 48 128 J mol^{-1} – sellega

oleme kontrollinud arvutuse õigsust. Kui paneme needsamad arvväärtused ATP/ADP = 4,67, P_i = 0,005 M ja ΔG^0 = −30 500 J mol^{-1} valemisse 4.64, saame tulemuseks samuti ΔG = 48 128 J mol^{-1}, mis tähendab, et tasakaalulähedases olukorras toimub ATP süntees 100% efektiivsusega.

Kui me nüüd jõuga vähendame ATP/ADP suhet valemis 4.64, jättes tema sünteesi energeetika (valem 4.66) samaks, siis viies ATP/ADP suhte alla näiteks väärtuseni 1, saame tema sünteesi vaba energia vajaduseks 44 156 J mol^{-1}, mis tähendab kasutegurit 92%. ATP süntaasi veelgi suurem ülekoormamine suhteni ATP/ADP = 0,1 annab kasuteguriks ikka veel 79%. Kasuteguri nii väike langus tekitab küsimuse, kas arvutustes ikkagi ei ole viga – näiteks millal langeks kasutegur nullini? Seda järele proovides leiame väärtuse ATP/ADP = 1,83 · 10^{-8}, mis langeb kokku ATP/ADP suhtega olukorras, kus väliseid energialisasid ei rakendata: H_i/H_o = 1 ja ΔE = 0. Nii et kui prootonirõhku rakendades ATP/ADP tasakaal sellest üldse ei muutu, siis jääb kasutegur tõesti nulliks.

Niimoodi arvutatud kasutegur seega näitab, kui palju vähem ATP-energiat produtseerib ATP süntaas olukorras, kus liiga kiire tarbimine hoiab ATP/ADP suhte tasakaalulisest palju madalamal. Selgub, et ATP süntaasi energeetiline kasutegur on üldiselt kõrge ja väheneb ATP/ADP suhet alla kiskudes aeglaselt. Füsioloogiliselt tähendab see, et kui kehatemperatuur tõuseb füüsilise või vaimse pingutuse olukorras sedavõrd, et jahutuseks hakkab higi voolama, siis ei tulene liigne soojenemine mitte sellest, et suure koormuse all hakkaks ATP süntaas tööle ebaefektiivselt, vaid sünteesitud ATP energia muundub ainevahetuse käigus soojuseks.

Viimane väide aga tähendab seda, et soojaverelistel loomadel kehatemperatuuri hoidmine ei saa toimuda ATP süntaasi abil – näiteks selle kasutegurit vähendades – vaid mitokondriaalne elektroni-prootonitransport tuleb ATP sünteesist lahti sidestada (ingl *uncouple*), võimaldades prootonitel membraani läbida ilma ATP süntaasi prootonikanalit kasutamata. Selleks on eriline valk, *termogeniin*, mille prootonikanalid aktiveeri-



Joonis 9.44. Mitokondrites – eriti pruunis rasvkoes – on valk *termogeniin*, mille prootonikanalid avanevad külma tundvate rakkude pinnalt saabuva signaali peale. Prootonirõhu energia muundatakse soojuseks, ilma et prootonid läbiks ATP süntaasi.

takse keeruka süsteemi kaudu, milleks esialgse signaali annab närvitegevuse regulaator norepinefriin külmetavate rakkude pinnal, mitokondritesse kohale jõuab aga signaal läbi proteiinikinaaside ahela ja rasvhapete (joonis 9.41)

9.17. Peatüki kokkuvõte

Hingamise elektronitranspordiahela abiga sünteesitakse kogu raku kasvuks ja heterotroofseks funktsiooniks vajaminev ATP. Ainult taimerakkude fotosünteesi toetav ATP sünteesitakse kloroplasti elektronitranspordiahelas, millega tutvusime peatükis 5. Oleme juba rõhutanud, et ATP „energiarikkus" ei seisne fosfaadi sideme-energia absoluutses suuruses, vaid energia aluseks oleva jõu suunas. Kui kovalentse sideme energia on tüüpiliselt negatiivne – mida tugevam side, seda sügavamal ja seda rohkem tööd tuleb teha selle katkestamiseks – siis ATP sideme-energia on positiivne: sidet katkestades teeb see ise tööd.

Seda vastuolulist väljendit – molekuli osi koos hoidev side teeb katkestades tööd – selgitasime lõigus 4.21 joonisel 4.29, võrreldes ATP molekuli vedrupüssiga. Vedru kokku surumiseks vajalik potentsiaalne energia vastab ATP positiivsele sideme-energiale. Kokku surutud süsteemi kinni hoidev päästik, mis tegelikkuses on tavaline –O– anhüdriidside fosfaatide vahel, omab aga veelgi tugevamat tõmbejõudu, kui on fosfaatidevahelisel tõukumisel. Nende kahe jõu omavahelise tasakaalu juures mängib pearolli see, et kumbki sõltub molekulidevahelisest kaugusest erinevalt: vedrupüssi päästik kaotab oma kinnihoidva jõu väga lühikese algnihke jooksul, vedru tõukav jõud jätkab mõjumist aga palju pikemal distantsil. ATPs on fosfaadid küll lähestikku, tõukudes tugevasti, kuid selles olekus domineerib kindlalt hapnikusilla tõmbejõud.

Kui selle hüdrolüüsumisel –O– sideme tõmbejõud nõrgeneks fosfaatide eemaldumisel teineteisest niisama aeglaselt, nagu nõrgeneb fosfaatidevaheline tõukejõud, jääks molekuli lõhustudes tõmbejõud peale kogu lagunemise käigus ja mingit tõukumist nähtavale ei tuleks. Niisugune olukord on sagedane tavaliste, „mitte-energiarikaste" kovalentsete sidemete puhul, kus sidet moodustava elektronipaari tõmme kahaneb partnerite eemaldudes ligikaudu niisama kiiresti, kui kahaneb sidemes mitteosalevate elektronide omavaheline tõukumine.

ATP-s aga ei ole tõmbe-tõuke tasakaalus mitte ühe ja sellesama väikese molekuli erinevad elektronid, vaid tõukejõud toimivad suuremasse, fosfaatrühma kuuluvate hapniku aatomite vahel. ATP-s on fosfaatrühmad lähestikku, nendevaheline tõukejõud on tugev, kuid P–O–P kovalentse sideme tõmbejõud on tugevam, hoides fosfaate oma kohal. Hapnikusilla hüdrolüüsudes, niipea kui fosfaadid veidi eemalduvad, kaob neid koos hoidev tõmbejõud kiiresti, jättes domineerima fosfaatidevahelise tõukejõu. Energia mõistes tähendab see, et sideme-energia negatiivne kompo-

nent on tugeva tõmbejõu töö lühikesel teepikkusel, positiivne komponent aga nõrgema tõukejõu töö palju pikemal teel. ATP puhul on teine komponent märksa suurem kui esimene.

Niisuguse pildi kohaselt kujutaks ATP sünteesil kuluv energia endast fosfaatide kokku surumisel toimiva tõukejõu ületamiseks tehtavat tööd. Et aga keemilises energias mängib pearolli elektroni ja tuuma vaheline tõmbejõud, tuleks ATP sünteesiks leiutada selle suunda ümber pöörav kangisüsteem: ATP süntaasi mehhanismi võtmekoht on seda energiseeriva tõmbejõu muutmine tõukejõuks. See ensüüm on tõesti keeruline mehaaniline aparaat, aga selleski ei toimu tegelikult elektroni ja prootoni vahelise jõu suuna muutmist. Vesiveskitaoline rootor oma 8–15 labaga on mõeldud selleks, et liita mitmele prootonile mõjuvad jõud, suurendamaks niimoodi ATP sünteesiks kättesaadavat energiahulka. Jõu kannab ATP süntaasi rootorilt F_0 selle reaktsioonitasku α- ja β-alaüksustele üle γ-alaüksus, ent kuidas see aitab lähteaineid ADP ja P_i omavahel kokku viia, ei ole detailides teada. Küll aga on teada, et mingit kokku *surumist* tegelikult ei toimugi. Tõmbejõudu ei reverseerita tõukejõuks.

Loodus on valinud lausa vastupidise tee, luues reaktsioonitaskus niisuguse keskkonna, kus hapnikevahelise elektrivälja tõukejõud mõjule ei pääse – väli on varjestatud. Kuigi selle tegelik mehhanism ei ole selge, võime põhimõtte illustreerimiseks kujutleda näiteks, et ensüüm sokutab negatiivselt laetud fosfaatrühmade vahele positiivse laenguga aminorühma. See lausa tõmbaks fosfaadid kokku või siis vähemalt tunduvalt kergendaks seda protsessi, nii et sellega saab hakkama ka soojusliikumine. Vedrupüssi sarnasusele viidates tähendab see, et võtame vedru oma pesast välja, seame püssi laskeasendisse ja paneme triklisse – see käib kergelt, kui vedru on eemaldatud. Niimoodi vedruta laetud püssil ei ole aga mingit energiat lasu tegemiseks. ATP süntaasis vastab sellele olukord, kus fosfaatrühmad on küll ühinenud trifosfaadiks, kuid on neid kokku tõmbava positiivse laengu elektriväljaga veel tugevasti seotud. Et püssi lasuvõimeliseks saada, tuleks mingi eraldi seadme jõul vedru kokku suruda ja oma tööpesasse asetada. ATP süntaasi juurde naastes pangem tähele, et fosfaatide kokku surumisega samaväärse töö teeb üks teine mehhanism: tööd tuleb nüüd teha selleks, et fosfaate siduv positiivne laeng eemaldada – see tuleb nende vahelt *välja tõmmata*.

Tõmbejõu eemaldamine fosfaatide ja ensüümi vahelt vabastab vastsünteesitud ATP, selle tulemusena aga tekib fosfaatide vahele tõukejõud. Kokkuvõttes: selle asemel et võtta turjast kinni P_i-l ja ADP-l ning need jõuga kokku pressida, pakub ATP süntaasi ensüüm sööta, mida „võtavad“ mõlemad reaktsioonipartnerid, seejuures omavahel sidemesse astudes. Kaval ensüüm aga tõmbab sööda neil lausa suust, lastes vastsünteesitud ATP lahti. Kuigi niisugune mudel ei ole midagi rohkemat kui mõttemäng, on see siiski üks võimalikke viise selgitada, kuidas ATP sünteesil vajalik lähteaineid kokku

suruv *tõukejõud asendati tõmbejõuga*: söödaks kasutatud positiivne laeng tuli nüüd fosfaatide vahelt *välja tõmmata.* Et aga energia jäävuse seadust petta ei saa, tuli tööd selleks teha ikka niisama palju nagu fosfaate kokku pressideski oleks tulnud teha.

Selles peatükis hingamise molekulaarset mehhanismi vaadeldes leidsime palju sarnast fotosünteesiga (ptk 5). Mõlemas protsessis mängib pearolli biomembraan, mis eraldab kahte ruumiosa. Membraanis asetsevad kolm tähtsat elektronitranspordi kompleksi: mitokondri membraanis kompleksid I (+II), III ja IV vastavad elektronide kandumise järjekorras fotosüsteemile II, tsütokroom b_6f kompleksile ja fotosüsteemile I. Mõlemal juhul vahendab elektrone kompleksidele kinoon, mistõttu sarnaselt toimib ka Q-tsükkel nii tsütokroomis b_6f kui ka kompleksis III. Nii fotosünteesis kui ka hingamises kogunevad prootonid ühele poole membraani, kust nad läbi ATP süntaasi liikudes ühinevad oma partnerelektroniga teisel pool membraani: fotosünteesis kogunevad prootonid tülakoidi luumenis, hingamisel mitokondri membraanidevahelises alas. Erinevused aga on paratamatud seal, kus fotosünteesis osaleb valgus.

Fotosünteesis lahutatakse elektron prootonist sel viisil, et valgusenergia toimel heidetakse elektron teisele poole membraani, jättes prootoni luumenisse. Sellega saab hakkama punase valguse kvant oma 1,8-elektronvoldise energiaga. Hingamises niisuguseid suuri energiasähvatusi ei ole. Seal alustavad elektronid oma teekonda NADH-lt (või $FADH_2$-lt) mitokondri maatriksis, läbivad kompleksid III ja IV ning maanduvad hapnikul O_2, redutseerides selle 2 H_2O-ks – ikkagi membraani maatriksipoolel. Arvutasime, et ühe 3C substraadi oksüdeerumisel transporditakse kokku 56 H^+. Prootonite kandumine läbi membraani – ehk prootonite eraldumine neid siduvatest elektronidest mitokondri maatriksis – tekitab membraanil elektrilise potentsiaalivahe kuni 0,15 V. Selle elektrivälja jõul toimub ATP süntees, kui prootonid liiguvad läbi ATP süntaasi rootori F_0 tagasi maatriksisse. Kui arvutada ühe süsiniku (ehk ühe O_2) kohta, siis suurus 5 ATP/CO_2 on tunduvalt rohkem kui fotosünteesis, kus seesama väärtus oli 3 ATP/CO_2.

Hingamise mehhanismi võib-olla kõige tähtsam erinevus fotosünteesist on see, et *läbi membraani paisatakse* – või pumbatakse – *mitte elektrone, vaid prootoneid*, eraldamaks neid oma paarilistest elektronidest. Detailsemalt on see protsess kirjeldatud kompleksis IV, mis pumpab prootoneid paardunult elektronide ülekandega tsütokroomilt *c* hapnikule (lõik 9.10). Mehhanismi aluseks on see, et ühe karboksüülhappe (heemi *a* kõrvalahela propionaadi) pK sõltub tema lähedal oleva elektronikandja (heemi *a*) reduktsiooniseisundist – kas seal on või ei ole elektroni. Kui pK on kõrge, seotakse prooton tugevasti, kui pK langeb, siis hülgab see hape prootoni.

See seos on aluseks elektroni-prootonitranspordi *paardumise mehhanismile*, kus elektroni tulemisega koos tuleb prooton ja elektroni lahkumisega koos see

lahkub. Detailsed struktuuriuuringud on võimaldanud konstrueerida ka prootonite liikumise kanalid – need on ridamisi asetsevad aminohapete karboksüülhapperühmad koos nende vahel paiknevate vee molekulidega. Sarnase pildini jõudsime juba varemgi, uurides prootonite hulka kloroplasti tülakoidides: see oli nii suur, et sai ära mahtuda vaid membraani pinnal või sisemuses toimivatesse kanalitesse, kus prootonid on kõrvuti nagu pärlid kees (joonis 5.50). Kaelakee mudel on eriti sobiv sellepärast, et energeetiliselt aktiivseks tõukajaks võib olla vaid üksainus koht, tõugatavate prootonite sihtkoht võib asuda eemal – nii nagu seda nägime tsütokroomis b_6f toimivas Q-tsüklis ja ATP süntaasi F_o-rootoris.

Kui nii pikad prootonikanalid on siiski üsna hüpoteetilised, siis risti läbi membraani ulatuv kanal, mis võtab prootoni ühelt poolt ja väljastab selle teisele poole, on vastavuses mõõdetud struktuuriga (joonis 9.27). Aga nagu see on tavaline, ei selgita struktuuripildid regulatsioone: näiteks praegusel juhul ei selgu, kuidas töötavad pumba „klapid", mis kindlustavad prootonite sissetõmbe just maatriksi poolelt ja nende väljastamise just membraanidevahelisse alasse. Rohkem selgitust vajab ka prootonitranspordi tagasimõju elektronitranspordile: miks elektronide edasiliikumine nende kandurilt (heemilt *a*) takistub siis, kui takistub prootonite edasiliikumine. Just see regulatsioon, milles heemi redokspotentsiaal ja tema karboksüülhappe pK muutuvad ühekorraga paralleelselt – mitte nii, et kui üks on toimunud, siis saab toimuda ka teine – on üks tähtsamaid, sest see seab hingamise üldise kiiruse vastavusse ATP tarbimise kiirusega ainevahetuses.

Teatud määral ootamatu on ka see, et prootonite pumpamise mehhanism kompleksis I näib olevat üsna erinev sellest, mis toimub kompleksis IV. Kompleksi I antiporteri tüüpi valk peaks prootonipumbana suunatult tegutsedes töötama mitte ioonide vahetajana, vaid maatriksist välja viima rohkem prootoneid, kui ta neid sinna sisse toob. Et selle pumba energeetiline alus on veel üsna lahtine, siis ei ole võimatu, et ootamatu energeetiline efekt tekib siin kinooni ühe-elektronilise taandamise ajal, sarnaselt sellega, kuidas Q-tsükli energeetiliseks aluseks on kinooli ühe-elektroniline oksüdeerimine. Huvitav igatahes on, et kompleksis I asetseb elektroni kandur – ubikinooni seondumise tasku – prootoni transporterist oma 100 Å eemal, mis on palju kaugemal kui on heemi *a* propionaat tema raua-aatomist. Kui aga mõtleme tagasi selle raamatu algusesse, kus vaatlesime tibu mitteperioodilise kristallina, mille iga molekul on kindlalt oma kohal, siis ei peaks elusorganismis olema üllatav molekulidevahelise mõju ulatumine kaugemale kui 100 Å.

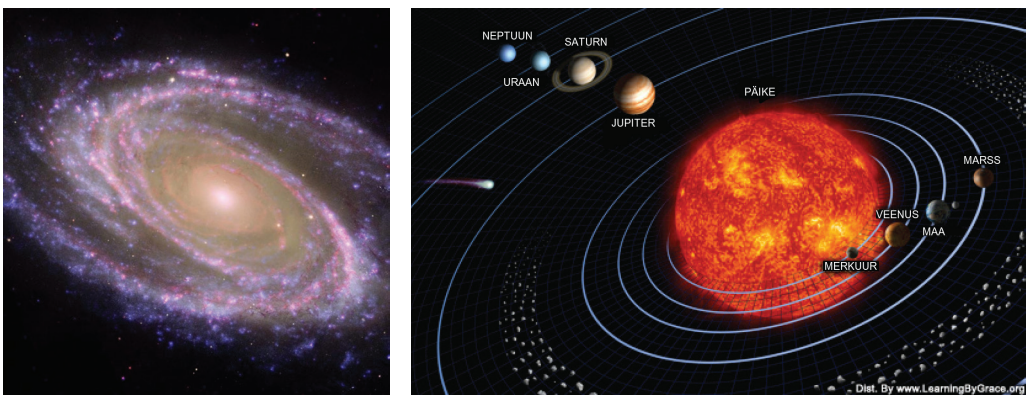
ATP sünteesi mõistmine hingamisel on meie ühise bioenergeetilise ekskursi finiš. Olgem siis rahul sellega, mida praegu mõistame. Siit edasi minna saame siis, kui oleme prootoni liikumise kineetikat mõistnud vähemalt niisama põhjalikult, kui praegu mõistame elektroni liikumist transpordiahelas.

10. LÕPETUSEKS

10.1. Üldine entroopia ja kohalik negentroopia

On heameel, et läbisite meiega koos selle raske raja mõistmaks Elu energia olemust. Nagu mäletate, alustasime nende jõudude imetlemisest, mis sunnivad püdelas munas segunenud molekulid asetuma kindlatele kohtadele, moodustamaks tibupoja. Üllatav oli aine spontaanne organiseerumine kristallisarnaseks struktuuriks – aatomite liitumine molekulideks ja viimaste paigutumine kindlatesse kohtadesse. Teisest küljest jällegi – aine korrapärase struktuuri väljakujunemine on ju looduses tavaline (joonis 10.1).

Korrapärase aatomstruktuuri tekkimine aine tahkes olekus ei ole sugugi haruldane, vaid on aine kõige tõenäosem seisund. Korrapärasus on aatomite-molekulide (kvant)mehaanika põhimõtteline omadus, mille aluseks on elektron-orbitaalide paigutumine niimoodi, et tuuma tõmbejõudude ja elektronidevaheliste tõukejõudude energia tasakaalustuks minimaalsele väärtusele. Suurtes kosmilistes süsteemides tasakaalustub gravitatsiooni potentsiaalne



Joonis 10.1. Galaktikal on korrapärane struktuur. Aine koguneb põrgetel, kui aatomite elektrivälja mõju liitub gravitatsiooniväljale, energia eemaldub kiirgusena (vasakul). Tähe ümber on planeedisüsteem. Korrapärasus tekib tõmbejõu väljas, kui inertsijõud tasakaalustub väljajõuga.

ja masside liikumise kineetiline energia. Seda seisundit võib vaadelda kui keeruka kujuga potentsiaaliauku, millesse aine osakesed on lõksu jäänud. Molekulaarsel tasemel paneb soojus osakesed potentsiaaliaugus liikuma Maxwelli-Boltzmanni eksponentsiaalse energiajaotuse järgi. Kõrge energiaga osakesi on küll vähe, kuid mida kõrgemale tõuseb temperatuur, seda rohkem on neid, mis suudavad hüpata „üle potentsiaaliaugu ääre", põhjustades lõpuks kristallstruktuuri sulamise. Elus-struktuuride jaoks tähendab see vastuolulist tasakaalu molekulaarjõududega määratud struktuuri tekkimise ja selle soojusliikumisest põhjustatud pideva lagunemise vahel – mis teiste sõnadega tähendab bioloogilist aktiivsust.

Niisuguse erineval energiatasemel potentsiaalipesadest koosneva struktuuri paratamatut kujunemist ja lagunemist on väga üldiselt käsitlenud vene päritolu Belgia füüsikaline keemik Ilya Prigogine (Prigožin, 1917–2003, Nobeli auhind 1977), kelle tööst on eesti keeles ülevaate andnud akadeemik Karl Rebane oma raamatus „Energia, entroopia ja keskkond" (Tallinn, Valgus, 1980). Rebane kasutab mugavamat terminit *negentroopia* – see on entroopia negatiivne väärtus, mis on võrdeline energia kasuliku kvaliteediga, mitte sellega pöördvõrdeline, nagu seda on entroopia. Energia „kasutamise" asemel on õige rääkida negentroopia kasutamisest, sest siis ei teki konflikti energia jäävuse seadusega. Meile „kasulik" paljude osakeste kindlasuunaline liikumine on looduses vähetõenäone. Seda saab tekitada vaid hajutades mõnda teist looduses haruldaselt esinevat seisundit – näiteks Elus mängivad seda rolli süsivesiku molekulid. Prigogine näitas, et looduse üldine negentroopia (haruldase oleku) ärakulumise tendents (entroopia kasv) on saadetud – ehk paardunud – *lokaalse* negentroopia kasvamisega. Struktuursuse üldine kahanemine on seotud lokaalsete struktuuride moodustumisega, mis oma funktsiooniga veelgi *kiirendavad üldist negentroopia kahanemist*. Näiteks võiks tuua tule-energeetika: see algas kivisöe põletamisega üksikus aurumasinas, on aga arenenud mastaapse süsteemini, mis seob iga maanteel kihutava auto mõne naftapuurtorniga kusagil kõrbes. Kosmose mastaabis saadab negentroopia lokaalset kasvu masside kogunemisel tähestruktuuridesse entroopia üleüldine kasvamine soojusenergia hajumisel kiirgusena, kulmineerudes meile senini veel arusaamatus Universumi üldises kiirenevas paisumises.

Selles raamatus rääkisime Elust, mis kulutab päikesekiirguse negentroopiat, selle arvel kasvatades negentroopiat Maa peal. Taimed kasvavad ja arenevad, et ikka täielikumalt päikesekiirgust neelata, efektiivsemalt fotosünteesida – et üha kiiremini kasvada. Negentroopia mõttes on glütseeraldehüüd ja teised süsivesiku tasemele taandatud ühendid kõrgemal tasemel kui süsihappegaas või glütseerhape. Hingamisprotsess on näide glükoosi negentroopia kulutamisest viisil, mis on paardunud negentroopia kasvuga ATP sünteesil. ATP kaudu on negentroopia kulumine hingamisel seotud organismi üldise negentroopia kasvuga DNA, RNA



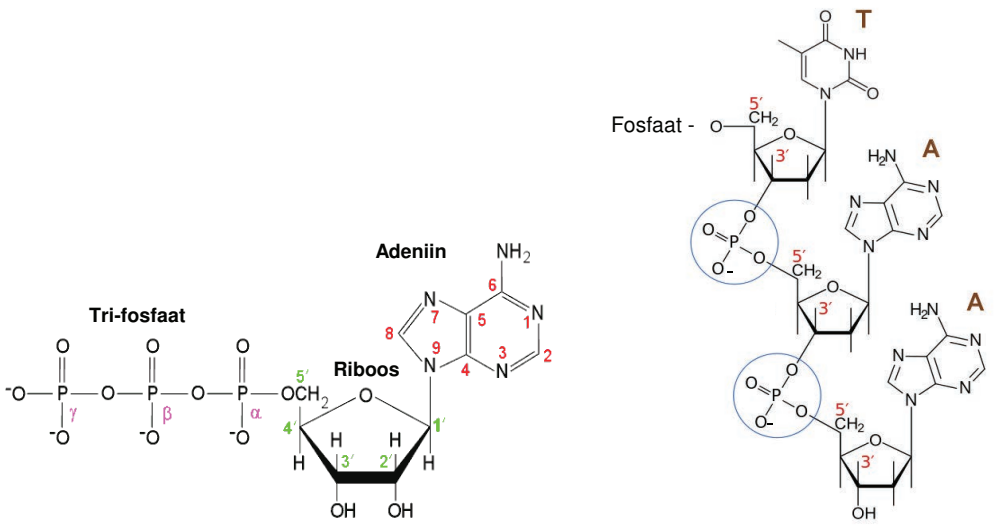


Joonis 10.2. Lumehelbekese kristalliseerumisel määravad vastliituvate vee molekulide asetuse varem liitunud molekulid (võrdle lumehelbekesega peatükis 1). Elu „kristall"-struktuuri kasvades määravad geenid, missuguse kujuga on ja kuhu seondub iga järgmine valgumolekul.

ja valkude sünteesil, mis kujundavad elusorganismi struktuuri ja funktsiooni suurimat täiuslikkust (joonis 10.2).

Kuigi sõna „entroopia" tundub niisama kodune nagu „energia", pühendasime teisele kogu raamatu, et mõista tema tähendust. Entroopiat tundub kerge mõista, kui kujutleda teda kvalitatiivselt segaduse spontaanse kasvamisena. Mõista tema tähendust arvulise väärtusena on aga veel raskem kui mõista energiat: näiteks keemias tähendab kontsentratsiooni vähenemine entroopia kasvu, sest igal molekulil on rohkem võimalusi olla mujal kui just kohtuda reaktsiooniks teise partneriga (valem 4.25). Ludwig Boltzmannil jätkus visadust, et välja arvutada nende võimaluste absoluutne hulk. Selles raamatus me Boltzmanni täpselt ei järginud, vaid jätsime kontsentratsiooni entroopiaga sidumata, küll aga arvestasime sama energiaga seisundite olemasolu molekulide struktuuris, siis kui arvutasime keemiliste reaktsioonide kiirusi ja tasakaalu. Lõppvalemid (lõik 4.12) tulid ju needsamad mis koos entroopiagagi, sest mõlemal juhul kujutletakse lahust ideaalse gaasina.

Fosfor oma ebahariliku multivalentsusega on tähtsaim keemiline element kandmaks eluprotsesside sümfoonia noodikirja ja samal ajal dirigeerides seda mängivat orkestrit. Selles raamatus me elu noodikirja – geene – jutuks ei võtnud, keskendudes jõududele ja energiale, mis seda muusikat mängivad. Paneme siin siiski korraks kõrvuti meie raamatu peakangelase ATP ja lõigukese DNA-st, et näidata nende seotust (joonis 10.3).



Joonis 10.3. ATP struktuur ja lõiguke DNAst, mille moodustavad kaks adeniini ja tümiin.

Seesama adenosiintrifosfaat ATP, milles fosfaatrühmade hapnikuaatomite elektronide omavaheline tõukumine on eluprotsesside üldine tõukejõud, on ise ka üks geenikirja tähti. Lisaks *adenosiintrifosfaadile* on veel neli nukleosiidi, mille külge on kinnitatud fosforhappejääkidest kett: *guanosiintrifosfaat*, *tümidiintrifosfaat*, *tsütidiintrifosfaat* ja *uridiintrifosfaat*. Seejuures neist ainus nukleotiid, mille tri-ahelast lahti lõigatud fosfaati osatakse sinna jälle tagasi panna – seega energiaringet sulgeda – on adenosiintrifosfaat. Teistele nukleosiididele saab fosfaate lisada ATP-lt üle kandes.

ATP-s on kolmest fosforhappejäägist koosnev ahel kinnitunud hapnikusilla kaudu riboosi viienda süsiniku (C5') külge, aga fosfaadid võiksid seonduda ka C3' juurde. Seda võimalust on loodus kasutanud – aga mitte kahe fosfaadiahelaga adenosiini moodustades, vaid kahte (ja edasi paljusid) nukleotiide omavahel pikaks ketiks ehk polümeeriks kokku sidudes. Väga tugev *fosfodiesterside* moodustub kahe adenosiini vahel, kui ühest trifosfaadist vabastada γ- ja *β*-fosfaat, järelejäänud α-fosfaat aga siduda –O– silla kaudu mõne teise trifosfaadi riboosi kolmanda süsiniku (C3') külge. See α-fosfaat säilitab sideme ühelt poolt oma endise partneri C5'-ga, teiselt poolt aga loob sideme uue partneri riboosi C3'-ga, tekitades ahela A–O–P–O–A, kus A tähistab adenosiini. Sel viisil saab koostada väga pika keti, kasutades kas ainult ATP molekule (AAAA), või siis vaheldumisi guanosiintrifosfaadi (G), tümidiintrifosfaadi (T) ja tsütidiintrifosfaadi (C) molekule (joonis 10.2). Keti C5' otsa jääb alles trifosfaat (kuigi see võib olla ka defosforüülitud), aga teises otsas

on riboosi C3' küljes vaid –OH-, mitte enam –O–P-sild.

Iga fosfodiestersideme moodustamise energeetiline hind on kahe fosfaadi eemaldamine trifosfaadist. See on küll kallis, kuid selle tulemusena moodustunud side on väga tugev, võimaldades kokku lükkida kas või meetripikkuse keti (professor Ain Heinaru raamat „Üks meeter elu", TÜ kirjastus, 2018). Küsitav on muidugi, kas niisugust hiiglast on mõtet nimetada molekuliks – pigem on see polümeer, kuid seejuures niidina ühemõõtmeline. Niisuguse DNA-ahela järgi sünteesitakse valgud, mis määravad keha kuju ja katalüüsivad ainevahetust – sealhulgas ka ATP-seoselisi reaktsioone.



Pärast eksamit.

10.2. Elu tõukav jõud

Elu edasi tõukav jõud on sõnasõnalises tähenduses aatomitevaheline *tõukejõud*. Juba sissejuhatavas peatükis kujutlesime Elu püüdlusi tõusta kõrgemale ja minna kaugemale – kui langemine on allumine tõmbejõule, siis tõusmine on ju tõukumine. Olukorras, kus ATP kõik kolm fosfaati oleksid eraldi üksteisest eemal, oleks nende energia palju madalam kui siis, kui nad on reastikku seotud. Teiste sõnadega, fosfaadid tõukuvad omavahel, neist kolme trifosfaadiks kokku sidudes tuleb teha tööd. Aga kui nad kord juba koos on, siis püsib ATP laboririiulil purgis. Püsib ka püssirohi või dünamiit. Fosfaate koos hoidva hapnikusilla kovalentsete sidemete tõmbejõud on tugevam kui elektronegatiivsete hapnike omavaheline tõukumine – see sideme-hapnik on nagu päästik, mis takistab püssi lahti minemast. Selles mõttes sarnaneb ATP plahvatava ainega – näiteks trinitroglütseriiniga – kuid plahvatuse energia on ATPs hoopiski teistsugune.

Nitroglütseriini plahvatades põleb kogu selles olev süsinik kõrgel temperatuuril momentselt süsihappegaasiks ja veeauruks (pluss veidi lämmastikku). Tekkinud suur hulk ülikuuma gaasi lendab soojusenergia toimel laiali. Niisugust soojuslikku plahvatust Elu aga energia allikana kasutada ei saa, sest see ei ole ensüümidega kontrollitav. ATP plahvatus on seevastu elektriline. Fosfaatrühmade ahelas elektronegatiivsed O aatomid tõukuvad. Ahel on tugeva venituse all, teda hoiab katkemast –O– side. Kui see

ensüümi toimel katkeb, siis lendab fosfaat eemale püssikuuli kiirusega – et ühineda mõne teise molekuliga. Reaktsioon on ensüüm-kontrollitav, sest eemalepaiskav on elektrivälja jõud.

Elu keemias on aga tähtis just see, et sidet fosfaate koos hoidva hapnikuga saab vahetada sideme vastu mõne teise hapnikuga, mis ise on teiselt poolt seotud hoopiski süsinikuga – niimoodi saab fosfaati üle kanda süsinikühenditele. Piltlikult öeldes, fosfaati saab „tulistada" ATP küljest mõne teise molekuli külge. Seejuures tuleb osa fosfaadi hapnike eemaletõukavast jõust kaasa, hakates mõjuma ka uue naabri suhtes. Ka uues naabruses on olemas O aatomid, millest fosfaat püüab eemale hoiduda. Eriti antipaatseks osutub naabrus, kui seal lähedal juhtub olema veel teine samasugune fosfaat: energeetiline efekt on võimsam bisfosfaatide defosforüülimisega kaasnevates reaktsioonides.

Tüüpiline ongi, et ainevahetuse mõnes järgnevas reaktsioonis fosfoester-side katkestatakse, lastes kahest fosfaadist ühel minema lennata, aga sidudes tema asemele mingi aatomite rühma, mis muidu sinna poleks seondunud. Niimoodi aitab ajutiselt seotud fosfaatrühm toimuda reaktsioonidel, mis ilma temata oleksid energeetiliselt ebasoodsad. Tuletagem näiteks meelde glütseeraldehüüd-fosfaadi dehüdrogenaasi reaktsiooni, mis taandavas suunas sai kulgeda vaid tingimusel, et tema lähteaine 3-fosfoglütseerhape oli enne fosforüülitud 1,3-bisfosfoglütseerhappeks – selleks, et fosforit minema lennutades fosfoanhüdriidside asendada aldehüüdrühma vesinikuga.

Elu üks keskseid, kuid tänini lõplikult mõistmata protsesse ongi see, kuidas ATP sünteesil elektroni ja tuuma vaheline *tõmbejõud* pöörati ümber kokku surutud fosfaatide vaheliseks *tõukejõuks*. Seda ei saanud teha aatomite keemilise ümberkorraldamise tulemusena – sest keemia põhineb ju nii või teisiti elektronituuma tõmbejõul – vaid loodus kasutas ära Elu erilise struktuuri: biomembraaniga eraldatud ruumiosad. Siin tekkisid aga raskused sellepärast, et membraan on energeetiliselt nõrk, ta ei kannata „pinget" rohkem kui umbes 0,15 V, samal ajal kui fosfaatide kokkusurumiseks vajalik jõud nõuaks mitu korda kõrgemat pinget. Membraaniga lahutatud ühe elektroni-prootoni paari jõust (energiast) jäi väheks, et fosfaatide paari kokku suruda.

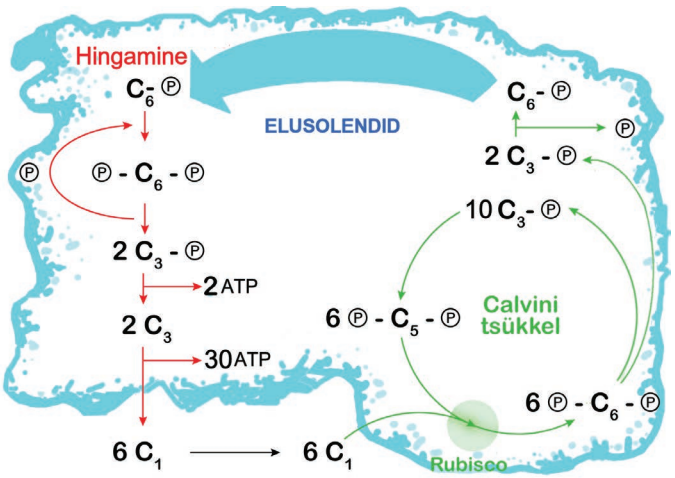
Energia suurendamiseks tuli *koordineerida* kolme või enama elektroni-prootoni tõmbumine kahel pool membraani. Soojusliikumises hajuvate jõupaaride koordineerimiseks kindlasse suunda tuli ühele poole membraani koguda palju prootoneid (positiivset laengut), teisele poole aga sama palju elektrone (negatiivset laengut). Sarnaselt peatükis 1 kujutatud lõokese „heliredeliga", mis võimaldanuks õhu molekulide hajusa inertsijõu asendada puu või metalli kindlasuunalise toetusjõuga, konstrueeris loodus biomembraaniga eraldatud rakud (või organellid), kuhu sisse oli võimalik koguda üht märki ioone, jättes välja nende teist märki paarilised.

Esialgne energiasüst elektronide eemadamiseks prootonitest pärineb valguselt ja teostub klorofülli molekulis fotosünteesi käigus, mis toimub biomembraaniga varustatud organellides – taimelehe rakkudes olevates kloroplastides. Olles kord eraldatud, pääsevad prootonid oma partner-elektronidele ligi vaid läbides membraani sisse ehitatud turbiinitaolise molekulaarse masina, milles prootoneid läbi membraani *tõmbav* elektrijõud paneb liikuma mingi – praegu veel detailides teadmata – (kangi)süsteemi, mis kokkuvõttes *nagu tõukab* vaba fosfaadi adenosiin-difosfaadi juurde kolmandaks.

Selsamal põhimõttel toimub ATP süntees nii fotosünteesi kui ka hingamise käigus. Oluline erinevus on aga selles, et kui fotosünteesis valgusenergia toimel tõsteti *elektron* vee molekulist lahti ja paisati membraani teisele poolele, siis hingamises nii võimsat energiasüsti ei ole. Hingamise elektronitranspordiahelas elektron „kukub" teda kandvalt ühendilt hapnikule ilma seejuures membraani läbimata – hüpeldes küll membraani sees olevate kandurite vahel, kuid ikkagi piki membraani. Lõpuni mõistmata on seejuures mehaanika, kuidas elektronide voolamisega kandurilt kandurile *piki membraani* on paardunud prootonite kandumine *läbi membraani* – kuid fakt on, et see toimub. Elektron siseneb hingamise elektronitranspordi ahelasse kandurilt NADH mitokondri maatriksis (sisemuses), läbib kandur-kompleksid I kuni IV ja ühineb hapnikuga veeks samuti membraani maatriksi-poolel – seal, kust ta siseneski. Ühe elektroni ülekandumisega on paardunud kuni kuue prootoni surumine läbi membraani, tekitamaks sellel ATP sünteesiks piisava potentsiaalivahe.

Kui fotosünteesis valguse poolt ergastatud elektroni kandumine läbi mitme nanomeetri paksuse membraani on praeguste arusaamadega seletatav, siis mehhanism prootonite pumpamiseks läbi membraani mingile kandurile saabuva ja sealt lahkuva elektroni jõul on veel üsna hüpoteetiline, põhinedes postulaadil, et mõne karboksüülrühma pK muutub sõltuvalt lähedaloleva heemi redutseerituses. Ometi see toimib ja on Elu energeetiliseks aluseks. Kui fotosünteesil elektrone hüpatades sünteesitud ATP kulub peamiselt toetamaks fotosünteesi ennast, siis rohkem ATP-d sünteesitakse hingamisel ja just seda kasutatakse raku kasvamise ning teiste aktiivsete eluprotsesside toetamiseks.

Käes on aeg, mil fossiilsetes kütustes salvestunud energia (negentroopia) tarbimine hakkab asenduma süsinikneutraalse energeetikaga. Näitamaks, mida sellest raamatust õppisime, konstrueerime *süsinikneutraalse biosfääri* molekulaarse mudeli, milles CO_2 neeldumine fotosünteesis on võrdne tema eraldumisega hingamisel. Alustame hingamist ühe C_6 süsivesiku (glükoosi) glükolüüsiga rakuhingamises (joonis 10.4). Nagu mäletame, fosforüülitakse see kõigepealt kahekordselt, moodustamaks meie siinses tähistuses P-C_6-P (6-süsinikulise bisfosfaadi) molekuli. Viimane laguneb kaheks trioosfosfaadiks 2 C_3-P (3süsinikuliseks



Joonis 10.4. Süsinikühendite bilanss hingamise ja fotosünteesi tasakaalus. Hingamises lagundatakse C_6 süsivesik kuueks CO_2 molekuliks 6 C_1, mille käigus sünteesitakse 32 ATP-d – need toetavad elusolendites toimivaid protsesse. Fotosünteesis seotakse need 6 CO_2 uuesti kokku C_6 süsivesikuks, mis suundub hingamise metabolismi. C_6 süsivesikud on algmaterjaliks ja lõppsaaduseks elusolendite funktsioonis. Elusolendid on C_6-P olemise viis.

monofosfaadiks), mis defosforüülitakse niimoodi, et fosfaadid kantakse ATP-le ja sealt järgmisele C_6 substraadile. Järelejäänud C_3 orgaanilised happed 2 C_3 lagundatakse kuueks CO_2 molekuliks 6 C_1 Krebsi tsitraaditsüklis. Glükolüüsi ja tsitraaditsükli reaktsioonid toidavad hingamise elektronitranspordiahelat, sünteesides kokku 32 ATPd, mis kasutatakse toetamaks elusolendites toimivaid protsesse.

Fotosünteesi käigus seotakse need 6 C_1 Rubisco poolt, karboksüülides 6 viiesüsinikulist RuBP molekuli 6 P-C_5-P. Tekkinud kuuesüsinikulised vaheühendid lõhestuvad otsekohe kaheteistkümneks fosfoglütseerhappe molekuliks 12 C_3-P, mis kõik taandatakse trioosfosfaatideks (Calvini tsüklis toimuv fosforüülimine ja taandamine on joonisel näitamata). Kümme trioosfosfaati reorganiseeritakse jällegi kuueks CO_2 aktseptoriks. Tsükli puhaskasum on kaks trioosfosfaati, mis defosforüülitakse, moodustamaks kuuesüsinikulise suhkru, peamiselt glükoosi.

Joonise 10.4 mõte on näidata selles raamatus kirjeldatu asukohta üldises bioloogias. Fotosüntees ja hingamine valmistavad ette süsinikühendite materjali peamiselt glükoosi kujul ja annavad ATP energia, et vormida see materjal elusolenditeks.

10.3. Ainevahetuse eriaktiivsus. *Homo sapiens*'i erilisus

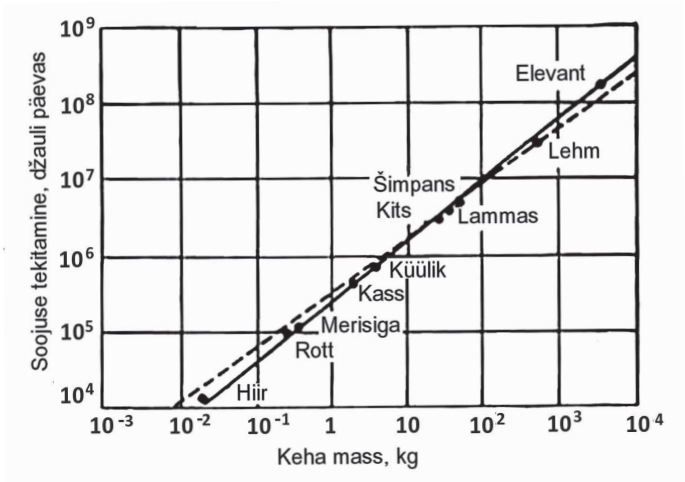
Arvestades, et ATP on kõige elava tagant-tõukaja, võiks loota, et tema sünteesi mehhanism kajastab Elu tekkimist ja selle esmast evolutsiooni. Maa kui planeedi vanuseks hinnatakse 4,54 miljardit aastat, Elu tekkis siin umbes 3,5 miljardit aastat tagasi bakterite ja arhede kujul, mille mõned liigid eksisteerivad tänini. Seejuures on rotatoorne ATP sünteesi põhimõte, struktuurselt küll veidi erinevate V-, A- ja F-ATPaaside kujul, olnud kasutusel alates Elu meile teadaolevast algusest. Need andmed ei kõnele eluvormidest, millel puuduks rakuline struktuur ja oleks praegusest erinev energeetiline põhimõte. Meile nähtav evolutsioon on puudutanud peamiselt paljurakse struktuuri arengut – selle kohastumist keskkonnaga, suurendamaks ellujäämise (elulemise) tõenäosust. Evolutsioon on toimunud suunas, kus hulkraksetes olendites iga mitokondri teenindusala spetsialiseerub alates ainevahetuse biokeemiast kuni mehaanilise jõuallikani lihastes ja elektrigeneraatorini närvisüsteemiga olendites.

Fotosünteesist kõneldes märkisime, et lahknemine taimede ja loomade vahel oli põhimõtteliselt tähtis aste. Hulkraksus võimaldas rakkudel spetsialiseeruda vastavalt nende vastutusalale – taimedel näiteks juured, juhtsooned, oksad, lehed. Taimses suunas liikudes aga oli evolutsioon väliskeskkonna suhtes passiivne, keskkond jäi ikkagi juhuse hoolde. Tänu ainevahetuse väga paindlikule kohastumisele suurenes taimede elulemise võime äärmuslikes stressitingimustes.

Loomade ja putukate evolutsioon on seevastu olnud väliskeskkonna suhtes aktiivne: energiat kulutatakse mitte ainult rakkude kasvamiseks ja jagunemiseks, vaid ka toidu leidmiseks ja ainevahetuse tingimuste stabiliseerimiseks. See tähendas kõigepealt *liikumisvõimet* – leida koht, kus toitu jätkub, ja püüda see kinni, kui see põgeneb. Erilise tähtsuse omandas aga *püsisoojasus*, sest see allutas biokeemiliste reaktsioonide kiiruse kontrolli täielikult ensüümide regulatsioonile, kaotades temperatuuri mittekontrollitava mõju.

Hulkraksete organismide füüsiline suurenemine saab aga toimuda vaid niikaua, kuni rakumassi tihedus hakkab takistama ainevahetust – toitainete ligipääsu ja toksiliste jääkproduktide väljapääsu. Hulkrakse struktuuri peamine ülesanne on küll nende piirangute vältimine, kuid siiski hakkavad füüsikaseadused millalgi organismi suurust piirama: toitained ja hapnik tuleb ju toimetada iga raku igasse mitokondrisse, sealt välja tuleb tuua süsihappegaas ja metabolismi jäägid. Mida suurem on organism, seda väiksemaks jääb paratamatult iga tema raku *ainevahetuse võimalik eriaktiivsus*.

Joonisel 10.5 on mõõdetud soojuse eraldumise kiirus ainevahetuses sõltuvalt loomade kehamassist. Kasv on selgelt aeglasem, kui see oleks võrdeliselt massi kasvuga – iga massiühiku ainevahetuse eriaktiivsus väheneb organismi suurenedes. Üks füüsikaseadusega



Joonis 10.5. Loomade ainevahetuse aktiivsus sõltuvalt kehamassist. Mõlemad teljed on logaritmilised. Katkendjoon kirjeldab seost, mille kohaselt soojus eraldub võrdeliselt massiga astmes 2/3 – see oleks võrdeliselt keha pindalaga. Tegelik sõltuvus kirjeldub paremini massi astmega ¾, mis mis kasvab ikkagi veel palju aeglasemalt kui massiga võrdeline sõltuvus.

määratud teoreetiline mudel võiks olla soojuse eraldumise võrdelisus keha pindalaga, mis vastaks astmele 2/3 (joonmõõt suureneks võrdeliselt kuupjuurega massist, pindala aga võrdeliselt joonmõõdu ruuduga). Tegelik kasv on sellest küll kiirem, kuid siiski aeglasem kui massiga võrdeline, viidates kompromissile füüsika ja bioloogia vahel: rakkude ainevahetuse eriaktiivsust siiski piirab hulkrakse struktuuri keerukus, raskendades nii soojuse eemaldamist kui ka toiteainete ja gaaside vahetust väliskeskkonnaga.

Kuidas seda aga siduda meie Elu eskalaatorimudeliga (peatükk 1) – kes siis tõuseb seal kõrgemale, kas kirp, lõoke, lõvi või elevant? Nii nagu iga mudel, on ka see vaid ligikaudne, luues ebaõige ettekujutuse, et too eskalaator on mingi sellel ronijatest sõltumatu mehaaniline masin. Tegelik pilt võib näida ehk julm, kuid Elu olelusvõitluses pigem „toetutakse kaasvõitlejate õlgadele" – nii on ju ilus öelda, kui ollakse kõrgele välja trüginud. Nüüd aga ei ole vist enam vaja seletada, et ATP hulk on vaid „toores jõud", mille rakenduspunkt ja suund on määratud elusolendite teise tähtsa omadusega – nimetagem seda *tarkuseks*.

Tulles tagasi meie raamatu algusesse – ehk võiks lõoke siiski kaaluda „heliredeli" konstrueerimist ja ehitamist, et väiksema energia (negentroopia) kuluga kõrgemale tõusta? Jah, kunagi püüdsid seda teha ka inimesed, kes ehitasid Paabeli torni, et tõusta taevasse. Aga ühel otsustaval hetkel jäi neil siiski tarkust puudu. Kõrguse suurenedes muutus torni ehitus nii keeruliseks, et laduja ei saanud enam aru, mida arhitekt mõtles, ja kive ei pandud enam õigesse kohta. Seda mõtet arendades on ka see raamat



üks Paabeli torn, mida autor püüab ehitada selleks, et lugejad saaksid tõusta looduse mõistmise taevasesse kõrgusesse. Aga autor saab laduda müüri vaid sõnad, sõnad, sõnad … Iga sõna resoneerib lugejal mingi osakesega tema minast, tema mõttemaailmast – *sõna on footon, mis ergastab vaimu*. Neid ergastusi kokku ladudes jõuab igaüks tõusta kõrgemale meie ühises tornis. Loodan väga, et nii mõnigi lugeja ehk tõuseb autorist üle – selleks peab ta *nendelesamadele sõnadele andma suurema sisu kui autor mõistis …*

Siinkohal rõhutame ikkagi *Homo sapiens*'i erilisust Elu eskalaatoril rahmeldades. Iga elusolendi esimene probleem on: kust süüa saab? See liidab tervikuks kõik elava – kõik toit on elav ja kõik elav on toit. Niisugune kiskja-ohvri-vahekord (diferentsiaalvõrrand alajaotuses 2.7) on tähtis seos, mis on hoidnud evolutsiooni tasakaalukalt arenemas, vältimaks väljahüppeid. Elu olelusvõitluses jäid alles need, kes sõid seda, mida teised ei söönud, leidsid toitu sealt, kust teised ei otsinud, mõned neist röövisid endale söögi jõuga. See sööja-söödava globaalne süsteem arenes aeglaselt kõigi osade omavahelises tasakaalus. Kuni *Homo sapiens* selle süsteemi tasakaalust välja viis.

Isegi kohastumist ja teisi tarkusi kõrgelt hinnates on ATP sünteesimine ikkagi üks tähtsaim ellujäämist määrav tingimus – sest see on *jõud*. Kui aga üks mängija kasutab salaja (või vähemalt teistele arusaamatul viisil) välist lisajõudu, siis on see pettus ühises mängus. Konkurentsitingimused on hoopis teistsugused olukorras, kus ATP süntees ei ole ainuke elu väljakutseid piirav energiaallikas, vaid tarkus võimaldab oma huvides ära kasutada teisigi energiaallikaid.

Inimese esimene samm sinnapoole oli tule süütamine, mille abil puutüvesse kogunenud keemiline energia muundati soojuseks, võimaldades keeta pehmeks toidu ja elada ka seal, kus talved olid külmad. Sealtmaalt edasi läks areng väga kiiresti, nii et tänapäeval me kütame maju, sõidame autoga, lendame lennukiga, põletades teiste elusolendite poolt kasutamata jäänud keemilist energiat. Võimalus kasutada teisi energiaallikaid peale toidu ja teisi energia tööks vabas-

tamise masinaid peale ATP sünteesi on tõstnud inimese välja olelusvõitlusest teiste elusolenditega – konkurendiks on jäänud vaid teine inimene. Kas võib seda üldse nimetada evolutsiooniks, arvestades, et inimese geenid on viimastel aastatuhandetel vähe muutunud?

Võib vaielda, kas inimese hiljutise kiire arengu tähistamiseks tuua sisse uus sõna või laiendada sõna „evolutsioon" tähendust inimese loodavatele ja temaga lahutamatult koos eksisteerivatele elektromehaanilistele struktuuridele nagu telefon, televiisor, arvuti, maja, linn, auto, laev, lennuk jne. Need asjad ei eksisteeri inimesest eraldi, vaid paratamatus igapäevases koosluses temaga. Kõigepealt sündisid nad mõne inimese ajus ettekujutuse, projektina. Siis viidi nad ellu tööriistade abil, mille projekt oli sündinud mõne teise inimese ajus ja realiseeritud kasutades materjale, mis olid loodud kolmandate poolt. Inimkonna tehniline progress on tohutu vastastikuse kommunikatsiooni, ühiskonna väga keeruka sisestruktuuri tulemus – see on *ühiskonna või populatsiooni, mitte isendi evolutsioon*.

Tehniline progress arenes koos seoste tugevnemisega isendite vahel. Esimene, mis sellele teele viis, oli käte vabastamine töötamiseks – see tähendas käsitsetavate esemete füüsilist muutmist. Sellele järgnes tööriistade konstrueerimine ja kasutama õppimine. Suur samm edasi oli keel – võimalus ühes ajus olevaid mõtteid (struktuure, mudeleid), edasi kanda teise ajusse. Sellega algas põlvkondade vahetumise keerukamaks ja ajaliselt pikemaks muutumine: füüsilisele üleskasvamisele lisaks peavad lapsed omandama ka olulised pärimuslikud tarkused, mis aitavad neil elus edukamad olla. Uue põlvkonna üleskasvatamine muutus veelgi töömahukamaks, kui tekkis oskus mõtteid kirja panna. Generatsiooni vahetus hakkas tähendama mitte ainult geneetilise koodi läbilugemist ja selle elluviimist noorukina kasvades, vaid ka koolihariduist – paljude raamatute sisu mõistmist, et noorukist saaks haritud inimene.

Kvalitatiivselt uus samm selles reas oli aatomituuma jõudude energia kasutusele võtmine, lisaks elektrone mõjutavale elektriväljale. Hiljutine silmatorkav saavutus on raadioside ja digitaalsed loogilised masinad. Peaaegu kõik inimesed meie planeedil on omavahel otsesesidemes



Elutöö.

mobiiltelefoni kaudu, iga olulisem sündmus on otseselt jälgitav televisiooni kaudu, iga tähtsam teadmine ja arusaam on silmapilkselt kättesaadav interneti kaudu. Kui struktuuri keerukus ja seoste hulk on elu täiuslikkuse mõõt, siis kõik see on kindlasti eriomane tänapäeva Inimesele.

Seda kokku võttes on evolutsiooni taseme üheks mõõduks ikkagi energeetiline võimsus – eluprotsesside toetamiseks kättesaadav energia hulk. Inimese puhul on bioloogilisele, ATP-l põhinevale energiasüsteemile lisandunud oskus kasutada fossiilset bioloogilist kütust soojusmasinates, kasutusele on võetud ka aatomituumas mõjuvad ülitugevad jõud. Tänu väliste jõudude oskuslikule rakendamisele on inimesel tohutu „kasuliku töö" võime. Tõeliselt kasulikuks teeb selle töö aga tema õige suund – kuhu suunata oma jõu pingutused? Jõudude suunamise otsustab tarkus – see on seoste arvestamine, mis eksisteerivad käsitsetava aine osakeste vahel. Pöördudes tagasi meie jutu algusesse, on see kõigi lainefunktsioonide superpositsiooni mõistmine.

10.4. Elu erilised jõud

Kanamuna molekulide ümberorganiseerumine tibuks on tõesti sedavõrd vapustav loodusnähtus, et keegi ei ole saanud jätta selle üle mõtisklemata, rääkimata siis teadlastest, kes on oma elu pühendanud aatomite ja molekulide olemuse mõistmisele. Erwin Schrödinger – mees kes põhjendas aatomite haralisuse – ei saanud rahu, sest talle tundus võimatuna nii kindla struktuuriga aatomite ühenduste moodustumine soojusliikumise üldises kaoses – ja seda korduvalt miljonite või isegi miljardite aastate jooksul ainult väikeste mutatsioonidega. Füüsikuna oli Schrödinger huvitatud, kuivõrd üleüldised on füüsika arusaamad looduses toimuvast, kas ikka jätkub meile tuntud kolmest jõust, et mõista, kuidas liiguvad ja toimivad aatomid ja molekulid elusolendites?

Imetledes elusolendi kui mitteperioodilise kristallstruktuuri väljakujunemist, ta kirjutab: „See, et tänapäeva füüsika ja keemia ei suuda sääraseid sündmusi ilmselt seletada, ei anna veel põhjust kahelda selles, et need teadused võivad neid seletada … Kuigi elus aine ei hoidu kõrvale tänini kindlaks tehtud „füüsika seadustest", kätkeb temas tõenäoliselt seni tundmatuid „teisi füüsika seadusi", mis aga, niipea kui need on avaldatud, moodustavad selle teaduse samavõrd lahutamatu osa kui senituntud seadused." (Erwin Schrödionger „What is Life?". Cambridge University Press, 1944; tõlge Ruth Lias, Ilmamaa kirjastus, 2015). Schrödinger usub, et kui eluprotsessides avastatakse uusi seadusi või uusi jõudusid, on need ikkagi „füüsika seadused" ja füüsikalised jõud.

Nii see kindlasti on, kuni arutleme jõudude üle, mis hoiavad koos elusat mitteperioodilist kristalli, näiteks tibukest. Kui Schrödinger oleks teadnud, et Elu informatsiooni koodi hoitakse meetripikkuse niidi kujulises molekulis, mille ühemõõtmelisus muudab ohutuks

soojusvõnkumised kahes ristisuunalises mõõtmes, kogu keemia aga toimub valkkeskkonnas, kus iga molekuli soojuslik liikumisvabadus on piiratud, siis oleks tal kindlasti vähem muret olnud. Kahtlemata toimivad tuntud füüsikalised jõud ka Elu molekulide üle – just neid me püüdsimegi siin raamatus kirjeldada.

Aga mis jõud sunnib äsjakoorunud tibu sibama oma ema kannul? Mis jõud koondavad mesilased sülemiks ja kalad parvedesse? Mis jõud on armastus? Mis jõud tõmbab hasartmängusõltlase vastupandamatult kasiinosse või alkohooliku kõrtsi? Mis sunnib meid kogunema laulupeole? Mis jõud on sõnadel „Eestlane olen ja eestlaseks jään“ ja „Mu isamaa on minu arm“? Võime vaid imestada, kui tugev peab olema jõud, mis sunnib sadu tuhandeid inimesi koonduma sõjavägedeks eesmärgiga hävitada teisi omasuguseid, ammugi mitte kasutades enam nõrgukest ATP, vaid nitroglütseriini võimsamat keemilist energiat (pärast 1945. aasta näidiskatset õnneks siiani vaid ainult ähvardades tuumaenergiaga).

Neist näidetest peaks piisama, et mõista, kus toimivad tõeliselt *bioloogilised jõud*, mida füüsika ei seleta. Kui käsitleme jõudu kui põhjust, mis paneb aine liikuma, siis üsna loomulikult klassifitseeruvad bioloogiliste jõudude hulka need, mille toimel tegutsevad elusolendid. Rõhutame siiski veel kord, et enam ei räägi me lihtsast kohavahetusest ruumis, mis toimub ikkagi nendesamade füüsikaliste jõudude toimel, vaid sellest, *miks ja kuhu* liiguvad elusolendid. Me räägime tarkusest, arusaamadest, mis *suunavad Elu käsutuses olevaid füüsikalisi jõudusid*. Loomade puhul uurib seda käitumisbioloogia, inimeste käitumist uurivad teadused on näiteks ajalugu, psühholoogia ja sotsioloogia. Kirjanikud mõistavad neid jõudusid päris hästi, konstrueerides usutavaid mudeleid nende toimimisest – häid romaane on ju huvitav lugeda!

Jääb vaid loota, et kui oleme mõistnud nende jõudude olemust ja täpsemalt taibanud seaduspärasusi, mille alusel need mõjuvad – ehk kui ükskord oleme need jõud *taltsutanud*, siis oleme võimelised nende eest ka *vastutama*. Vähemalt nimi on nendele jõududele juba antud: *vaba tahe*.



ALLIKAD

Andersson, I. Catalysis and regulation in Rubisco. *Journal of Experimental Botany* 59: 1555–1568 (2008). Joonis 6.27.

Atkins, P., Jones, L. Keemia alused. Teekond teadmiste juurde. Neljas väljaanne. Copyright 2008 by W.H. Freeman and Company, New York and Basingstoke (2008). Joonised 3.22, 3.34, 3.35, 3.36.

Auerbach, G., Huber, R., Grättinger, M., Zaiss, K., Schurig, H., Jaenicke, R., Jacob, U. Closed structure of phosphoglycerate kinase from *Thermotoga maritima* reveals the catalytic mechanism and determinants of thermal stability. *Structure* 5: 1475–1483 (1997), Joonis 6.37.

Austin, J.R. 2nd, Staehelin, L.A. Three-dimensional architecture of grana and stroma thylakoids of higher plants as determined by electron tomography. *Plant Physiology* 155: 1601–1611 (2011). Joonis 5.13.

Baniulis, D., Yamashita, E., Zhang, H., Hasan, S. S., Cramer, W. A. Composition, architecture and dynamics of the photosynthetic apparatus in higher plants. *Photochemistry and Photobiology*, 84: 1349–1358 (2008) Joonised 5.19, 5.36.

Bhat, J.Y., Milicic, G., …. Hartl, F.U., Wendler, P., Hayer-Hartl, M. Mechanism of enzyme repair by the AAA+ Chaperone Rubisco Activase. *Molecular Cell* 67: 744–756 (2017). Joonis 6.31.

Boyer, P.D., Cross, R.L., Momsen, W. A new concept for energy coupling in oxidative phosphorylation based on a molecular explanation of the oxygen exchange reactions. *Proc. Natl. Acad. Sci*. USA 70: 2837–2839 (1973). Joonis 5.42.

Buchanan, B.B., Gruissem, W., Jones, R.L. Biochemistry and molecular biology of plants. American Society of Plant Physiology, Rockville, Maryland (2000). Joonised 4.5, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.20, 5.21, 5.27, 5.30, 6.12, 6.13, 6.16, 6.48, 6.53, 9.41, 9.42, 9.43.

Burnap, R.L., Hagemann, M., Kaplan, A. Regulation of CO_2 concentrating mechanism in cyanobacteria *Life*, *5*: 348–371 (2015). Joonis 6.60.

Croce, R. van Amerongen, H. Light-harvesting and structural organization of Photosystem II. *Journal of Photochemistry and Photobiology* B: Biology 104: 142–153 (2011). Joonised 5.22, 5.23, 5.25.

Davies et al. Proc. Natl. Acd. Sci. USA, 108: 14121–14126 (2011). Joonis 9.33.

Deisenhofer, J., Michel, H., The photosynthetic reaction center from the purple bacterium *Rhodopseudomonas viridis*, *Science* 245: (1989). Joonis 5.18.

Edwards, G., Walker, D.A. $_{C3, C4}$: mechanisms, and cellular and environmental regulation, of photosynthesis. Blackwell, Scientific Publications (1983). Tabel 5.1.

Eichelmann, H., Talts, E., Oja, V., Padu, E., Laisk A. Rubisco in planta k_{cat} is regulated in balance with photosynthetic electron transport. *Journal of Experimental Botany* 60: 4077–4088 (2009). Joonis 6.32.

Farooq, S., Chmeliov, J., Wientjes, E., Koehorst, R., Bader, A., Valkunas, L., Trinkunas., G., van Amerongen H. Dynamic feedback of the photosystem II reaction centre on photoprotection in plants. *Nature Plants* 4: 225–231 (2018). Joonised 5.53, 5.54.

Hall, D.O., Rao K.K. Photosynthesis (6th ed.), Cambridge University Press (1999). Joonis 5.8A.

Hillier, W., Babcock, C.T. Photosynthetic Reaction Centers, *Plant Physiology*, 125: 33–37 (2001). Joonis 5.16.

Jordan, P., Fromme, P., Witt, H.T., Klukas, O., Saenge, W., Krauss, N. Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution, *Nature* 411: 909–917 (2001). Joonis 5.29.

Kai, Y., Matsumura, H., Izui, K. Phosphoenolpyruvate carboxylase: three-dimensional structure and molecular mechanisms. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 414: 170–179 (2003). Joonised 6.49, 6.51.

Kamiya, N., Shen, J.-R. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II from *Thermosynechococcus vulcanus* at 3.7 Å resolution, *Proc Natl Acad Sci* USA 100: 98–103 (2003). Joonis 5.26.

Laisk, A. Fotosünteesi ja fotohingamise kineetika C_3 taimedes, Moskva, Nauka (1977). Joonis 6.5.

Laisk, A., Edwards, G. Leaf C_4 photosynthesis *in silico*: the CO_2 concentrating mechanism. Kogumikust Laisk, A., Nedbal, L., Govindjee (toimetajad), Photosynthesis in silico: Understanding complexity from molecules to ecosystems, Springer Science+Business Media B.V (2009), pp. 323–348. Joonis 6.55.

Laisk, A., Eichelmann, H., Oja, V., Talts, E., Scheibe, R. Rates and roles of cyclic and alternative electron flow in potato leaves. *Plant Cell Physiol*ogy 48(11): 1575–1588 (2007). Joonised 5.47, 5.48.

Laisk, A., Oja, V. Dynamics of leaf photosynthesis. Rapid-response measurements and their interpretations. CSIRO Publishing, Collingwood, Australia (1998). Joonis 5.46, 5.52, 6.8.

Laisk, A., Oja, V. Lehe fotosünteesi ja fotohingamise matemaatiline mudel. II. Eksperimentaalne kontroll. Kogumikust Nitšiporovitš, A.A. (vastutav toimetaja) „Fotosünteetilise produktiivsuse teoreetilised alused", Moskva, Nauka (1972). Joonis 6.9.

Laisk, A., Oja, V., Rahi, M. Difusioonitakistused taimelehtedes seoses anatoomiaga. *Fiziologija rastenii*, 17, 40–48 (1970). Tabel 6.1

Lee, Y., Nishizawa, T., Takemoto, M., Kumazaki, K., Yamashita, K., Hirata, K, Minoda, A., Nagatoishi, S., Tsumoto, K., Ishitani, R., Nureki O. Structure of the triose-phosphate/phosphate translocator reveals the basis of substrate specificity. *Nature Plants* 3: 825–832 (2017), Joonis 6.14.

Libbrecht, K. The Art and science of growing snowflakes in a lab. *Smithsonian Magazine*, December 5 (2013). Joonised 1.1, 10.2.

Mukerjea, R., Robyt J.F. Starch biosynthesis: the primer nonreducing-end mechanism versus the nonprimer reducingend two-site insertion mechanism. *Carbohydrate Research* 340: 245–255 (2005). Joonis 6.44.

Nakanishi, T., Nakatsu, T., Matsuoka, M., Sakata, K., Kato H. Crystal structures of pyruvate phosphate dikinase from maize revealed an alternative conformation in the swiveling-domain motion B*iochemistry* 44: 1136–1144 (2005). Joonis 6.52.

Oja, V., Eichelmann, H., Laisk A. The size of the lumenal proton pool in leaves during induction and steady-state photosynthesis. *Photosynthesis Research* 110: 73–88 (2011). Joonised 5.49, 5.50.

Perez-Navarro, M., Neese, F., Lubitz, W., Pantazis, D.A., Cox, N. Recent developments in biological water oxidation. *Current Opinion in Chemical Biology* 31: 113–119 (2016). Joonis 5.32.

Shen, J.-R. The structure of photosystem II and the mechanism of water oxidation in photosynthesis, *Annual Reviews Plant Biology* 66: 23–48 (2015). Joonis 5.31.

South, P.F., Cavanagh, A.P., Liu, H.W., Ort, D.R. Synthetic glycolate metabolism pathways stimulate crop growth and productivity in the field. *Science* 363: eaat9077 (2019). Joonised 6.17, 6.18.

Stec, B. Structural mechanism of RuBisCO activation by carbamylation of the active site lysine. *Proc Natl Acad Sci* USA 109: 18785–18790 (2012). Joonis 6.28.

Stitt, M., Lunn, J., Usadel B. Arabidopsis and primary photosynthetic metabolism – more than the icing on the cake. *The Plant Journal* 61: 1067–1091 (2010), Joonised 6.45, 6.46.

Stotz, M., Mueller-Cajar, O., Ciniawsky, S., Wendler, P., Hartl, U., Bracher, A., Manajit Hayer-Hartl M. Structure of green-type Rubisco activase from tobacco. *Nature Structural and Molecular Biology* 18: 1366–1371 (2011). Joonis 6.30.

Suga, M., Akita, F., Hirata, K., Ueno, G., Murakami, H., Nakajima, Y., Shimizu, T., Yamashita, K., Yamamoto, M., Ago, H., Shen, J.-R. Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses, *Nature*, Research Letter (2014). https://doi.org/10.1038/nature13991. Joonis 5.17.

Suga, M., Qin, X., Kuang, T. Shen, J.-R. Structure and energy transfer pathways of the plant photosystem I-LHCI supercomplex. *Current Opinion in Structural Biology* 39: 46–53 (2016). Joonis 5.28.

Tsai, Y., Sawaya, M.R., Cannon, G.C., Cai F., Williams, E.B., Heinhorst, S., Kerfeld, C.A., Yeates, T.O. Structural analysis of CsoS1A and the protein shell of the *Halothiobacillus neapoli-*

tanus carboxysome. *PLoS Biol.* 5 (6): e144. https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0050144. Joonis 6.58.

Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R.Kamiya, N. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å, *Nature*, 473: 55–61 (2011). Joonis 5.24.

US National Oceanic and Atmospheric Administration. Joonis 6.3.

Walker, J.E. Keilin Memorial Lecture: The ATP synthase: the understood, the uncertain and the unknown, *Biochemical Society Transactions* 41: 1–16 (2013). Joonised 5.43, 5.44, 5.45.

Villazon, Luis, https://www.sciencefocus.com/science/is-it-possible-to-hatch-a-chick-from-a-supermarket-egg/ (kaanepilt).

Yun, M., Park, C.-G., Kim, J-Y., Park, H.-W. Structural analysis of glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase from *Escherichia coli*: Direct evidence of substrate binding and cofactor-induced conformational changes, *Biochemistry* 39: 10702–10710 (2000). Joonis 6.34.

Veebiallikad

https://commons.wikimedia. org/w/index.php?curid=30848334 Joonis 6.59.

http://www.rcsb.org/pdb/explore.do?structureId=3BQV, Joonis 5.38 | Struktuurifail P1M. pdb1.png. Joonis 5.39 | Struktuurifail PDB 3LVB. Joonis 5.41.

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C4_photosynthesis_NAD-ME_type.svg Joonis 6.54.

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C4_photosynthesis_NAD-ME_type.svg Joonis 6.56.

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C4_photosynthesis_PEPCK_type.svg Joonis 6.57.

https://media. sciencephoto.com/image/b1100063/800wm/B1100063-Chloroplast.jpg. Joonis 6.42.

https://resizr.co/wp-content/uploads/corn-leaf-high-or-monocot-cross-section.jpg. Joonis 6.47

https://www.nationalgeographic.co.uk/photography/2019/08/breathtaking-images-distant-galaxies?image=1086_0 Joonis 10.1A.

https://www.shutterstock.com/image-photo/solar-system-model-elements-this-image-670766320 Joonis 10.1B.

Kasutatud on ka Tartu Ülikooli fotosünteesi uusrimisrühma liikmete trükis avaldamata materjale: joonis 5.8 B foto Pirko Jalakas, TÜ Tehnoloogia instituut; joonised 5.15, 5.47, 9.25 Hillar Eichelmanni mõõtmised ja joonis, TÜ Tehnoloogia instituut; joonised 5.56 ja 5.57 Vello Oja katsed ja joonised, TÜ Tehnoloogia Instituut.

REGISTER

α-heeliks 480, 508, 539, 548

A
abstsiishape 271
adeniinnukleotiidi transporter 573
adenosiintrifosfaat 24, 238, **243–244**, 254, 311, 312, 423, 587
adenülaadi tsüklaas 481–482
adiabaatne 188–189, **200–201**, 214
adrenaliin 472, 473, 477
afiinsus 172, 356, 357, 399–400, 403, 419, 433, 521
agregeerumine 384
ainevahetus **244–247**, 254, 272, 274, 309, 311–312, 419, 422, 426, 429, 434, 438, 452–454, 456, 460, 462, 463, 468–470, 472–473, 477, 480–483, 487, 489, 495–497, 512–513, 515, 521–522, 528, 564, 579, 583, 588–589, 592–593
ainevahetuse eriaktiivsus 592–593
ajategur **45**, 53, 318
akonitaas 495, 500–502
aktivatsioonienergia **233–236**, 241, 242, 456, 499
albeedo 342
aldolaas 175–179, 257, 359–360, 392, 397, 435, 441
alkoholi dehüdrogenaas 454
allosteeriline regulatsioon 395–396, 398, 421, **468–474**, 477, 484–485, 522
amfipaatiline 433
amper 101, 247
Ampère, André-Marie 101
amüloos 392–394, 398
amülopektiin 392–394, 398
anabolism 268, 420, 462, 513
Ångström, Anders Jonas 117
antennikompleks 265–266, 283
antiporter 433, 537–539, 572, 583
apogee 106
Archimedes 91–92
aritmeetiline progressioon 46
aromaatne struktuur 300
Arrhenius, Svante 229, 234, 235
asimuut **78**, 79, 130, 132–137, 141, 143, 181
astmefunktsioon **36–40**, 45, 52–53, 201
ATP süntaas 240, 244, 274–277, 283, 299, **311–319**, 323–325, 366, 387, 420, 445, 487–489, 524–527, **562–572**, 576–579, 581–583
atsidoos 460
Avogadro, Amedeo 187;
Avogadro arv 187, 193, 249

B
Baer, Karl Ernst von 80
bakterioklorofüll 284
Bassham, James 357
Beer, August 42
Benson, Andrew 356;
vt ka Calvini-Bensoni tsükkel
Bernoulli, Jacob 40, 44
bikarbonaadi transporter 416–417
bikarbonaatioon **323**, 329, 372, 402, 403, 415, 432, 464, 520
binukleaarne tsenter **548–553**, 555, 557–558, 560
bioloogilised jõud 597

Bohr, Niels; Bohri aatom; Bohri raadius 115, 117, 118, 120, 123, 125, 131, 132, 139, 140, 144, 145, 148–150
Boltzmann, Ludwig 196, 203, 225, 230–231, 586;
Boltzmanni jaotus 42, 205, 215, 230, 237, 242, 250–252;
Boltzmanni konstant 196;
Boltzmanni tegur 233, 235–237;
vt ka Maxwelli-Boltzmanni jaotus
Borlaug, Norman Ernest 428
Bouguer, Pierre: Beeri-Lamberti-Bouguer' seadus 42
Boyer, Paul 313–315

C
C_3-taimed 367, 400, 408, 411, 414–415
C_4-metabolism 399, 401, 408, 414–415, 419
C_4-taimed 370, 400, 406, 407, 412, 414–416
Calvin, Melvin 327, 356;
vt ka Calvini-Bensoni tsükkel
Calvini-Bensoni tsükkel 138, 211, 247, 276, 277, 279, 298, 312, 358, **361–362**, 365, 368, 369, 374, 377, 378, 382, 389, 390, 394–397, 399, 407–409, 411, 412, 414, 419–421, 484, 517
Carnot, Sadi 201
Celsius, Anders 187
CGSE süsteem 100
Claisen, Rainer Ludwig 497
Cori, Carl Ferdinand 461
Cori, Gerty Theresa 461
Coulomb, Charles-Augustin de 100
Crane, Robert Kellogg 433

D
dalton 186
Dalton, John 186
De Broglie, Louis 69, 115–116, 121
degenereerunud orbitaal 162, 163
Deisenhofer, Johann 283
Descartes (Cartesius), René 78–79
diferentsiaalvõrrand **48–56**, 59, 71, 122, 129, 134, 141, 180, 594
difraktsioon 281–283
difusioonikonstant 267, **272**, 345, 347, 352–353
difusioonitakistus 272, 274, **347–348**, 351–354, 399, 402
dimeer 282–283, 288, 292–294, 379, 404–405, 480, 489, 495, 545, 547;
vt ka homodimeer
Diogenes 29
disproportsioneerumine 320, 397–398, **458–459**, 518
dissipatsioon 96–97, 265–266, 331
dissotsiatsioon 172, 238, 244, 308, 323, 403
d-orbitaal 137, 138, 142, 143, 152, 155
düün 100

E
Einstein, Albert 5, 31, 87, 100, 112, 115, 120
Eksponent(siaalne) 35, **40–48**, 53–54, 71, 118, 131, 139, 152, 180, 230, 232, 235, 331
elastsuskoefitsient 54, 56
elektrofiil 174–175, 179, 374, 465
elektrolüüs 262
elektronegatiivsus **170–176**, 244, 374, 457, 507, 508, 588
elektronvolt 111, 119, 197
Emerson, Robert 277–278
energiarikas side **243,** 247, 313, 562, 580
energiaringe **24**, 31, 244–245, 253–254, 268, 312, 342, 424, 427, 486, 523, 587
energiseerimine 31, 95, 111, 215, 217, 220, 224, 237, 239, 244, 275, 277, **298**, 313, 326, 363, 406, 440, 450, 537, 573, 578, 581
enolaas 367, 400, 414, 448, 483
enoolvorm 368–369, 374–376, 400, 406, 419, 448, 449, 464, 465, 483, 498
entroopia 6, 20, **201–203**, 215, 225–227, 229, 231, 237, 251, 584–586;
vt ka negentroopia
epiderm 269–270, 272, 348–350, 428
eriinduktiivsus 64
erimahtuvus 64
erisoojusmahtuvus 198–199, 201
erütrotsüüt 203, 210, 432
ester 211, 366, 420, 447, **493**
Euler, Leonard 40

F
Fahrenheit, Daniel Gabriel 188
falsifitseerimine 30
Faraday, Michael 101;
Faraday arv 101, 104, 197, 219, 221
ferredoksiin 277, 279, 283, 287, 294, **308–311**, 319, 364, 365, 409, 411
FeS klaster 155, **529–537**, 541–542, 547
flaviinmononukleotiid 531, 533, 536
floeem 420, 428, 429
fluorestsents **260**, 261, 265, 266, 286, 289, 290, 329–334, 337, 339
foonon 124, 207, 249
footon 27, **31**, 33, 35, 42, 48, 66, 75, 97, 101, 110, 111, 113, 115, 116, 119, 120, 203, 253, 276, 279, 280, 281, 287, 289, 290, 292, 295, 322, 325, 329–331, 333, 336–338, 429, 594
fosfaaditranslokaator 366–367, 391, 397, 420, 572
fosfoanhüdriidside 389, 392, 423, 437, 443, 445–447, 466, 482, 564, 566, 570, 589
fosfodiesterside 587–588
fosfoenoolpüruvaadi karboksükinaas 466
fosfoenoolpüruvaadi karboksülaas 401–404
fosfofruktokinaas 440, 441, 462, 470, 472–476, 484
fosfoglükomutaas 392, 397, 440, 468
fosfoglütseraadi kinaas 388, 446
fosfoglütseraadi mutaas 448
fosfopentoosi isomeraas 363
fosforibulokinaas 363
fossiilne kütus 343, 425, 590, 596
fotoinhibitsioon 271, 334
fotorespiratsioon 355, 360
fruktoos-1,6-bisfosfataas 392, 395, 396, 421, 467, 472, 473, 474, 476, 482, 484
fruktoos-2,6-bisfosfaat 391, 395, 421, 472, 473, 474, 484, 522
fruktoos-2,6-bisfosfataas 474
fumaraas 511
füllokinoon 279, 292–294
füsioloogiline lahus 203, 204, 211, 273

G
gaasi universaalkonstant 42, 77, 190, 226
gaasivahetus 270, 319, 320, 327, 351, 415, 427, 429–430
Gauss, Carl Friedrich 69
geomeetriline progressioon 46
Gerlach, Walther 153
Gibbs, Josiah Willard 225;
Gibbsi energia (vabaenergia) 225, 227, 228, 236
glükagoon 472, 473, 476–478, 481
glükogeeni fosforülaas 481
glükolaaditsükkel 361
glükoneogenees 360, 363, 392, 418, 419, 439, **461–468**, 472–477, 483, 484, 486, 513, 519
glükoos1fosfaat uridülüültransferaas 392
glükoos-6-fosfataas 467–468
glütseeraldehüüd-3-fosfaadi dehüdrogenaas 377, 385–386, 444–445
Goldman, David 223
graana 275
gravitatsioonipotentsiaal 102, 112
guanosiintrifosfaat 462, 466, 587
Guldberg, Cato Maximilian 237
G-valk 481

H
Hatch, Marshall Davidson 399
heem 282–283, 300, 302–306, 321, 430–431, 527, 530–531, 542–549, 551, 553–558, 560, 582–583, 590
Heinaru, Ain 588
heksokinaas 397, 435, 437–439, 447, 462, 470, 478
hemoglobiin 302, 430–433, 471, 520, 554
Henry suhe (konstant, koefitsient) 323, 350, 352, 354
heterolüütiline lõhmumine 175–178, 418
Hill, Archibald Vivian 471
hobujõud 103
holoensüüm 383, 385, 495
Homo sapiens 592, 594
homodimeer 286, 287, 292, 302, 304, 389, 406, 542, 543
homöostaas 394
Houssay, Bernando 461
Huber, Robert 283

Hund, Friedrich Hermann 162;
Hundi reegel 155, 162, 164
hõõrdejõud 76, 85, 92–93
häiritus 54–57, 59
hübridisatsioon 167–168
hüdrokinoon 300–301, 304, 307, 308
hügroskoopsus 204, 208, 217, 277, 279, 307, 350, 546
hüperbool 38–39

I
ideaalne gaas **187–190**, 198, 205–206, 209, 215, 218, 248–251, 586
impulss **133–136**, 185, 194–195, 230, 248, 250;
vt ka pöördeimpulss
inertsijõud 32, 55–57, 61, 64, 72, **75–76**, 85, 88, 94, 106–107, 112, 190, 213, 240, 584, 589
inhibiitor 381, 382, 391, 421, 510, 551
insuliin 434, 472, 473, 476–481, 485
integreerimine 48–49, **51–53**, 82, 104, 115, 202, 215, 216
interferents 56, 66, 68–70
intuitsioon 29–30
ionisatsioonienergia 110, 172
iseregenereeruv tsükkel 212, 390, 414, 420, 513, 522
isobaariline 200
isokooriline 189, 200
isomeraasid 361, 363, 392, 397, 435, 442
isotermiline 189, 200–202, 214, 215
isotoop 186, 257, 327, 355, 357
isotsitraadi dehüdrogenaas 504
iteratiivne loogika 107–108

J
jaotusfunktsioon 147, 231–232
Joliot, Pierre 295
juhtivus 210, 218, 222, 223, 325, 353, 479
jõujooned 62–65, 74–75, 98–99, 193, 347

K
kanaliseerimine, ensüümide 494–497
karbamiid 381
karbanioon 175–179, 376, 390, 456, 506–507
karboanhüdraas 323, 372, 403, 416, 433, 520, 521
karbokatioon 176–177
karboksülaas (RuBP) 212, 259, 267, 345, 355, **366,** 370
kaboksülaas (PEP) 401–404
karboksüsoomid 370, 416
karboksüülrühm 177–179, 305, 325, 384, **386–388**, 406, 417–418, **443–447**, 454, 456, 464, 489, 491–498, 503–510, 519, 557–558, 560, 571, 590
karbonüülrühm 176–177, 179, **374–375**, 377, 390, 435, **440–442**, 444, 454–456, 493, 497, 504–506, 511
Karpilov, Juri 399
kasulik töö 24, 96, 102, 183, 200–203, 249, 585, 596
kasutegur 200, 201, 246, 280, 289, 290, 486, 578–579
kasvuhingamine 426
kasvuhoonegaas 341–343
katabolism 268
keemiline potentsiaal 224–229 , 246, 263
keemiline tasakaal 217, 224, **228**, 230, **235**, 237, 245, 400
Kendrew, John 430
kesktõmbejõud 106–108
ketovorm 374, 449, 465
kiirendus 38, 49–51, **53–54**, 56, 61, 64, 76, 83–84, 86–88, 90–92, 94, 99–100, 107–109, 122, 145, 178
kiiruskonstant **44–45**, 53, **234–235**, 295, 329, 331–334, 361, 369, 370, 380
kineetiline energia, elektroni **105–113**,
kinool **300–302**, 304–306, 308, 321, 524, **528–529**, 535, 541, 544, 546, 563, 583
klorofüll 31, 48, 71, 101, 110–111, 245–247, **253**, 260–261, 263–266, 271, 277–279, 282, **284–290**, 292–295, 300, 302, 303, 322, 329–338, 341, 413, 523, 590
koensüüm Q_{10} 528–529
kohastumine 22, 333, 425, 427–430, 592, 594
Kok, Bessel 296
kokarboksülaas 389
Kollist, Hannes 271, 429

konformatsiooniline muutus 382, 538, 541, 567
kooperatiivne fotosüntees 410
koordinatiivne side 549, 554–556
kovalentne katalüüs 456
kovalentne side 155, **170–172**, 174, 181, 240–241, 243–244, 317, 369, 386, 390, 430, 437, 441, 456, 464–465, 494, 497, 506–508, 510–511, 529–530, 549, 553–555, 562, 580, 588
Kranz-anatoomia 370, 400–401, 416, 420
Krebs, Hans Adolf 487, 489;
Krebsi tsükkel 212, 327, 390, 487, 591
krista 276, 488–489, 564–565
ksüleem 273, 350, 420, 428, 429
kulglaine 66, 68
kulon 99–104, 110, 219, 229, 247
kunstlik fotosüntees 262–263
kutiikula 269, 350, 351
kvadrupoolmoment 379
kvalitatiivne 26, 30, 35, 396, 586, 595
kvantarv 125–126, 129–144, 149–150, 152–153
kvantiseerimine 20, 33, 106, 119, 125, 132, 153, 180, 207
kvantkulu 277–278
kvantsaagis 264, 277–278, 291, 331, 339

L

lahus, lahustumine 176, **183–185**, **208–211**, 213, 215, 217, 234, 250, 273, 323, 350, 352–357, 520–521, 586
lainearv 61
lainefunktsioon 118, **122–124**, 126, **128–129**, 131, **135–136**, 138–142, 144–153, 159, 160, 166, 177, 240, 596
lainepakett 56, 69–70, 75, 116
laktaadi dehüdrogenaas 453, 483
Lambert, Johann Heinrich: Beeri-Lamberti-Bouguer' seadus 42
Langerhans, Paul 477;
Langerhansi saarekesed 477–478
Laplace, Pierre-Simon 128;
Laplace'i operaator 123, 128
Lewis, Gilbert Newton 169–170;
Lewise hape 501–502;
Lewise oktett 173;
Lewise sümbolid 167
logaritm 45–48, 52, 202, 215, 216, 219, 221, 225, 227–228, 230, 234–238, 330–331, 593
Loschmidt, Johann Josef 187
luumen 275–277, 279, 283, 292, 298–299, 301–308, 313–314, 318–319, 321–326, 387, 523, 524, 526, 543, 564, 582
lõdvendav orbitaal 161–169, 335–336
lõhmumine 175, 177, 418, 441, 520
läbitavus 64

M

maatriks 313, 464–466, 487, 489–492, 515–517, 526–529, 531, 533, 536, 537, 539–560, 562–578, 582–583, 590
magnetväli 31, 62–65, 74–76, 100–102, 120, **133–134**, 142, 153, 159, 164–165, 334
malaadi dehüdrogenaas 412, 420, 466, 495, 511–512
Marcus, Rudolph A. 261, 533
massikese 32, 80, 89, 113
Maxwell, James Clerk 64, 184;
Maxwelli jaotus 147, 231–233;
vt ka Maxwelli-Boltzmanni jaotus
Maxwelli-Boltzmanni jaotus 91, 114, 230, 233, 585
membraanpotentsiaal 216, **220–224**, 252, 426, 479, 523–525, 572, 578
Menten, Maud: Michaelise-Menteni konstant 38, 471;
Michaelise-Menteni kõver 39, 395;
Michaelise-Menteni võrrand 470, 471
mesofüll 269–272, 274, 322, 345–346, 348–352, 354, 400–403, 405, 408–414, 416, 420
metabolism 6, 25, 103, 110, 185, 211–212, 224, 229, 230, 240, 242, 243, **245–247**, 254, 256, 272, 274, 302, 311, 312, 322, 355, 357, 358, 361, 364, 369–371, 373, 385, 394, 395, 399, 401, 408, 414, 415, 419, 429, 434, 512–513, 520, 577–578, 591, 592
Michaelis, Leonor: Michaelise-Menteni konstant 38, 471;
Michaelise-Menteni kõver 39, 395;
Michaelise-Menteni võrrand 470, 471
Michel, Hartmut 283

Mitchell, Peter 299, 313, 546
modelleerimine 27, 29, 32, 35, 37, 38, 43, 82, 83, 120, 208, 552
modulatsioon 63, 331
molaarsus 45–47, 185, 191, 198, 210, 217, 238, 272, 350, 354
Moldau, Heino 425–426
molekulorbitaal 160–170
monomeer 286–288, 292, 293, 302, 304–306, 405, 406, 495, 545
mool 101, **185**
mudel 5, 6, 20, 28–36, 40, 68, 71, 82, 84, 111, 116, 118, 120–121, 123–127, 131–134, 137, 144, 147, 152, 159, 167, 193–194, 207, 240, 243, 249–251, 257, 259, 316, 326, 345, 379, 381, 410, 411, 495, 521, 538, 539, 545, 561, 564, 581, 583, 590, 593, 595, 597
Mulliken, Robert Sanderson 172
muutujate eraldamine 52, 59, 129–130, 138
mõistmine 5, 19–20, 26–71, 79–80, 82, 84–85, 113, 128, 159, 174, 178
mõõtmine 76–77, 81–82
mõõtühikute süsteem 76–77, 99
määramata integraal 53–54, 104
määratud integraal 53–54, 104

N
NADH:ubikinoon oksüdoreduktaas 527, 531
NAD-ME tüüpi C_4-fotosüntees 406, 412–413
NADP-ME tüüpi C_4-fotosüntees 410, 412
negentroopia 584–585, 590, 593;
vt ka entroopia
Nernst, Walther 221;
Nernsti energia 239;
Nernsti potentsiaal 217, 224, 228;
Nernsti võrrand 216, 221
Newton, Isaac 5, 31, 72, 84, 98, 178
Niinemets, Ülo 429
nitroglütseriin 588, 597
normaalrõhk 190–192, 197, 205, 210, 343
nukleofiil **174–175**, 179, 374–376, 386, 394, 437, 444, 497–498, 502

O
oksüdant 262, 524, 536. 542, 546
oksüdatsiooniaste 172–173, 296, **377**, 417–418, 453–454, **457–459**, 483, 487, 503, 507, 508, 511, 512, 518–519, 554, 556
oksügeenne fotosüntees 262
oksügenaas 212, 259, 267, 345, 355, 366, 370, 372, 411–412, 419
olelusvõitlus 593–595
optiline paksus 42, 45, 48
orbiit 32–34, 80, 105, 106, 109–111, 115–121, 132, 133, 144, 149, 150, 179
orbitaal 34, 104, 109, 111, 118, 121, 125, 129, 132, 134–147, 150, 152–156, 159–172, 174–175, 197, 225, 229, 254, 259–261, 284, 289, 334, 374–375, 502, 554
organell 204, 211, 212, 217, 273, 274, 468, 487, 488, 589, 590
ortogonaalsus 79
osatuletis 56, 58–59, 64, 122, 123, 128
osmoos 204, 208–210, 366
osmootikum 208–210
osmootne rõhk 6, 203–204, 209–212, 218, 220, 273, 274, 312, 313, 350, 366, 390, 434

P
Paabeli torn 593–594
paisumistöö 202, 227
paraganglioома 542
paramagnetiline 164
partsiaalrõhk 208, 213, 238, 250, 431, 432
Pauli, Wolfgang 153, 166;
Pauli printsiip 153, 162
Pauling, Linus 171
Penning de Vries, F. W. T. 426
PEP-CK tüüpi C_4-fotosüntees 413
peptiidhormoon 476–477
perigee 106
peroksüsoom 369–371, 373
Perutz, Max 430
pigment 111, 253, 260–266, 276–280, 283–295, 297, 307, 312, 320, 322, 334, 336–339, 341, 427, 549, 563
pikilainetus 57
Planck, Max 114;
Plancki konstant 77, 114, 125, 133, 153;
Plancki valem 119
plasmalemma 273

plasmodesmid 401–402, 405, 408, 409, 420
plastokinoon/plastokinool 261, 275, 277–279, 283, 287–289, 291, 300, 301, 304, 318, 321, 409, 411, 524, 528, 535, 540, 563
plastotsüaniin 275, 277, 279, 283, 304–307, 319, 543, 546
polaarkoordinaadid 78–79, 130–131, 138
poolläbilaskev membraan 204, 208, 209
populatsiooni evolutsioon 595
p-orbitaal 136–138, 142–146, 154, 155, 162–164, 168, 169, 175, 374, 375
potentsiaaliauk 68, 121, 123–128, 131–132, 137–139, 149, 159, 180, 184, 206, 207, 248–250, 585
potentsiaalne energia, elektroni 95–98, **104–106**, 109–112
potentsiaalne väli 94
Prigožin (Prigogine), Ilya 585
produktsiooniteooria 426
prootoni laadimiskoht 557–558, 560
prootonikanal 292, 317, 536, 540, 551–552, 571–572, 577, 579, 583
prootonirõhk 316, 484, 526, 547, 561–564, 566, 570, 575–579
prosteetiline rühm 302, 304, 546
pärjarakud 370, 400–402, 405–414, 416, 420
pöördeimpulss 132–135, 137, 138, 141–143, 146
pürenoid 370, 416
püruvaadi dekarboksülaas 454–456, 483, 504, 519–521
püruvaadi karboksülaas 464–466, 522
püruvaadi kinaas 407, 450, 469
püruvaadi translokaas 491–492
püsisoojasus 429, 592

Q

Q-tsükkel 299, 302, 304–308, 312, 316–319, 321, 325, 409, 411, 524–525, 528, 531, 544–547, 582, 583

R

radiaan 55, 59–61, 66
radiaansagedus 55, 59–61
radiaantihedus 59, 61
radikaal 173–175, 257–258, 262, 289–291, 293, 297, 301, 302, 334–336, 387, 528, 536, 537, 553–555, 557
ratsionaalarv 40, 46
raud-väävel klaster 500–502, 529, 533, 535
reaktsioonitsenter 262–263, 266, 271, 278–280, 282, 286–289, 292–295, 330, 331, 334–337, 549
Rebane, Karl 585
redokspotentsiaal 105, 184, 229–230, 242, 246, 260, 262, 263, 278, 279, 293, 295, 300, 302, 309, 310, 460, 535, 541, 544, 560, 561, 563, 564, 583
redoksreaktsioon 173, 174, 229, 245, 261, 280, 310, 312, 444, 457, 459, 460, 512, 518, 532, 562
reduktant 261, 277, 364, 536, 542
reduktiivjõu transporter 573–575
resonants 114, 177, 225, 300, 375, 442, 447, 455, 456, 494, 498, 504, 506, 507, 509, 510
respirasoom 525
ribuloos-1,5-bisfosfaadi karboksülaas/oksügenaas vt Rubisco
Rieske kompleks 304, 307, 308, 543–546
ringsagedus 55, 60
ristlained 56, 57
Ross, Juhan 427, 428
Rubisco 212, 259, 267, 345, 351–355, 366–384, 388, 390, 396, 399–401, 407, 409, 411, 412, 415, 416, 419, 420, 465, 591
ruutkeskmine kiirus 197, 230–232, 267

S

S-astmed 296–298
Schrödinger, Erwin 20, 121, 123, 128, 145, 148, 596;
  Schrödingeri aatomimudel 118, 131–132, 137, 144, 147, 167; Schrödingeri võrrand 20, 121, 123–132, 135, 137, 139–142, 145 /
seisulaine 56, 66–68, 120–122, 124–126, 128, 129, 132, 136, 141
semikinoon 301–302, 305, 310, 311, 528, 536–537, 542, 545, 546
siduv orbitaal 163

singletne seisund 165–166, 291, 334–338, 368
sisehõõrdumine 93
siserõhk 206–209, 270, 271, 273, 274
Slack, Charles Roger 399
soluut 208–209, 250
soojusliikumine 42, 88, 91, 114, 179, 184, 190, 192, 197, 202, 206, 213, 228, 230, 233, 237, 240, 245, 248–251, 260, 261, 265, 267, 268, 317, 345, 422, 442, 581, 585, 589, 596
soojusmahtuvus 198–203
s-orbitaal 137, 138, 142, 144–147, 150, 152, 153, 155, 156, 160–164, 167–169, 171, 375
spektrofotomeetria 46, 48
spinn 153–155, 159, 160, 162, 164–167, 240, 291, 329, 334–337, 368
Stern, Otto 153
strooma **274–279**, 298, 305–306, 310, 323–326, 391, 395, 523, 524, 526
stöhhiomeetria 313, 318, 322, 358, 361, 365, 391, 405, 409–411, 575
substraatne fosforüülimine 364, 419, 445, 446–448, 450–451, 483, 491, 506, 508–510, 518, 566
substraatprooton 547–548, 551–553, 555–557, 560, 576
suktsinaadi dehüdrogenaas 509, 511, 527, 541
suktsinaadi tiokinaas 509
suktsinüül-CoA süntetaas 508–510
sulgrakud 269–271, 351
superkompleks 286–287, 294, 302, 307, 363, 495, 520–521, 525–526, 529
superoksiid 302, 320, 431
superoksiidradikaal 536, 554
sõlmpind 163
säilitushingamine 426
sümport 433, 491
süsinikneutraalne 590
süstik, glütseroolfosfaat- 517–518
süstik, malaat-aspartaat- 517, 519

T
temperatuur 182–184
teooria 27–31, 35, 71
termodünaamika 6, 182–184, 188, 201–203, 225, 249
tetrapürrool 264, 284
tiamiinpürofosfaat 389, 455, 456, 494, 495, 506, 507
tioester 386, 492–494, 498, 504, 506, 508, 509
tioredoksiin 309, 364, 365
toitumine 23, 434
tonoplast 273
Tooming, Heino 427, 428
Torricelli, Evangelista 192
transketolaas 359–361, 363, 389–390
transkriptsioon 246, 385, 395, 468, 469
translatoorne liikumine 90–91
translatsioon 246, 383, 395, 468, 469
transpiratsioon 328, 353–354
trioosfosfaadi isomeraas 361, 392, 442
tripletne seisund 164–166, 329, 334–339
tsentrifugaaljõud 106, 138, 146
tsentriklorofüll 263–266, 289, 293, 336, 337
tsentripetaaljõud 106, 107
tsitraadi *süntaas* 495, 497–499
tsükliline adenosiinmonofosfaat 475–476, 481–482
tsükliline elektronitransport 279, 291, 320–322, 409, 411, 413
tsütidiintrifosfaat 587
tsütokroom 155, 275–279, 283, 291, 292, 299, 301–305, 308, 312, 318, 319, 321, 336, 409, 411, 432, 525, 527, 530, 531, 542–549, 563, 582, 583
tsütokroomi oksüdaas 336, 432, 527, 547
tšaperon 381–382, 384
tuletis 54–56, 58, 59, 64, 71, 82–84, 122–123, 128, 130, 139, 180, 231
turgor 204, 220, 270–271, 273, 274, 350
tõenäoseim energia 231, 233, 245
tõenäosustihedus 111, 126, 132, 141, 142, 144, 146–151, 159–160
tõusunurk 78, 130, 132, 134–135, 137, 141–142, 155, 181
töö 92–95
tühitsükkel 420, 474, 484
tülakoid 274–277, 293, 316, 322–326, 334, 387, **408**, 543, 561, 564, 582, 583

tümidiintrifosfaat 587

U
ubikinoon e koensüüm Q10 300, 321, 411, 518, 527–529, 531, 533–542, 544, 545, 561, 583
ubikinoon: tsütokroomi *c* oksüdoreduktaas 527, 542
UDP-glükoosi pürofosforülaas 392
uridiintrifosfaat 587

V
vaba tee pikkus 184, 197, 234, 267–268
vabadusaste 198–199, 201–203, 215, 241, 261
vabaenergia 223, 225–229, 236, 245, 250, 400, 437, 440, 445, 446, 459, 578
vakuool 272–274
valgushingamine 355, 360, 361, 368, 419
valgusreaktsioonid 246, 253–341, 360, 363, 383, 405, 435, 525, 549
valgust püüdev kompleks 266, 285–287, 292, 294, 295
van der Waals, Johannes Diderik 205; van der Waalsi jõud 190, 206, 208–210, 240, 241, 249, 250, 252, 323, 350, 356
vesiikul 434, 479
vesinikelektrood 105, 229
vesinikside 199, 208, 297, 439, 566, 567
volt 102–104, 110, 112, 219, 229
Volta, Alessandro 102
Volterra võrrand 55
voltumine 384, 388
võimsus 103, 247, 268, 276, 295, 596
väli 64–65, 73, 75, 76, 89, 98–99, 116; vt ka elektriväli; gravitatsiooniväli; magnetväli

W
Walker, John 313, 315
Warburg, Otto 277
Wikström, Mårten 553

Õ
õhulõhe 268–272, 274, 290, 322, 346–349, 351, 352, 400, 401, 403, 415, 429

Ü
ühtlane liikumine 28–29, 36, 49, 64, 76, 81, 85, 87, 92–94, 112, 248
üleslükkejõud 92



Agu Laisk

s. 1938. a. Tartus

Õppis Hugo Treffneri gümnaasiumis (siis Tartu I keskkool), lõpetas Tartu Ülikooli füüsikuna. Töötas Tõravere Observatooriumi juures (Eesti Teaduste Akadeemia Füüsika ja Astronoomia Instituut, hiljem Astrofüüsika ja Atmosfäärifüüsika Instituut), alates 1992. a. Tartu Ülikoolis taimefüsioloogia õppetooli juhataja; emeriteerus 2003. a.

Teadustöö algas taimkatte produktsiooniteooria alal, hiljem keskendus taimelehtede fotosünteesi uurimisele. Külalisena töötanud mitmes välisülikoolis. Avaldanud 120 teaduslikku artiklit ja kaks monograafiat. Eesti Teaduste Akadeemia akadeemik (1994); Ameerika taimefüsioloogide seltsi valitud kirjavahetajaliige (1992).

AGU LAISK

Elu energia

Bioloogiline energeetika määrab paljuski, kuidas geneetilised, füsioloogilised, meditsiinilised või ökoloogilised protsessid saavad või ei saa toimuda. Raamatus seletatakse põhjalikult energia olemust, alustades klassikalise füüsika põhialustest. Kvantmehaaniline mudel selgitab, miks süsiniku aatom seob end haraliselt, moodustades keerukaid ühendeid, mis panevad aluse fotosünteesi ja hingamise biokeemiale. Elektronide ja prootonite eraldumine vee molekulist fotosünteesis, nende koordineeritud liikumine bioloogilises membraanis ja ATP süntees on selle raamatu aineks. Mõistmine on protsessi mudeli loomine lugeja mõtteis, millele loodetavasti aitab kaasa põhjalik sõnaline seletus.

TARTU ÜLIKOOL
kirjastus
1632

9 789916 271445