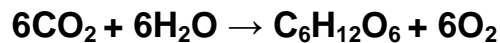


**ЗОРАН ЛЕДИНСКИ  
ДОС, БЕОГРАД**

## **ФОТОСИНТЕЗА И ФОТОКАТАЛИЗА СА ОСВРТОМ НА СИНТЕЗУ ХУМАНОГ D-ВИТАМИНА**

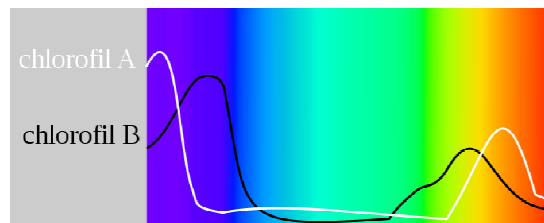
### **1. ФОТОСИНТЕЗА**

Кад се спомене термин фотосинтеза, обично се прво помисли на процес хлорофилне асимилације угљен диоксида и водене паре и њихову синтезу у прсте шећере под дејством светлости, уз ослобађање кисеоника, а која се одвија у хлоропластима листова биљака и ћелијама цијанобактерија. Радовима Тимирјазева\* утврђено је да се фотосинтеза одвија при црвеном или плавом делу електромагнетног спектра. Бруто материјални биланс овог процеса приказан је једначином:

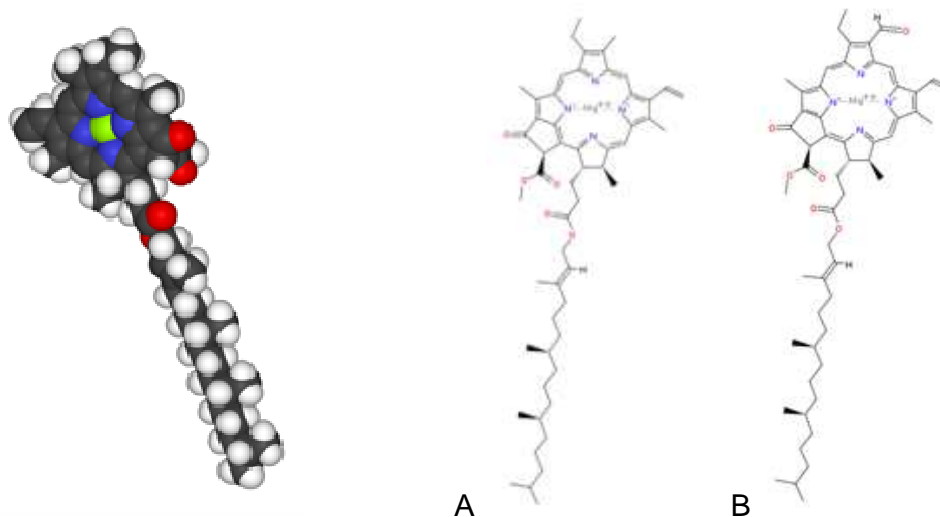


Максимуми ефикасности реакције налазе се при 662 nm тј. 453 THz (црвена) и 430 nm тј. 698 THz (плава).

Тумачење ове појаве дато је кроз квантну механику и структуру молекула хлорофила, (Слике 1. и 2.)



**Слика 1. Апсорбансе хлорофила А и В**



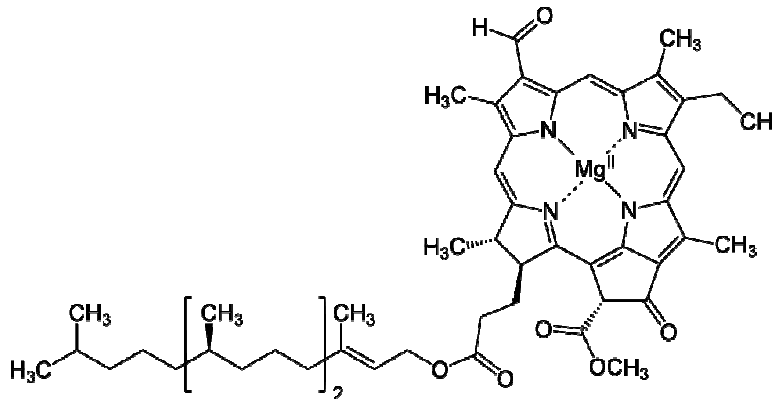
**Слика 2. Модел молекула хлорофила и структуре хлорофила А и В**

---

\*Климент Аркадьевич Тимирязев, 1843 – 1920, руски ботаничар и физиолог

Детектовано је 6 типова хлорофила од којих су типови А и В заступљени у копненим биљкама. Њихове бруто формуле су  $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$  и  $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$  за хлорофил А и В, респективно.

Хлорофил је у основи комбинација алифатичних (ланчаних) и цикличних угљоводоника на којима су на одређеним местима атоми водоника замењени атомима кисеоника и азота. Атом магнезијума налази се у центру лигандног поља хлорина кога формирају 5 повезаних прстена, јаснији приказ дат је Сликком 3.



**Слика 3. Структура хлорофила В**  
(у преломним тачкама линија налазе се атоми угљеника)

Хлорин је прстенасти део хлорофила, одговоран за зелену боју.

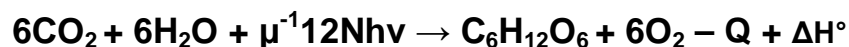
Алифатични део хлорофила има функцију антене. Антена захвата квант светлости који ексцитује електрон у атому угљеника у зони 2 означеној на Слици 3. Ексцитација се преноси у лигандно поље у коме се одвија процес синтезе. У елементарним актима долази до редукције угљен диоксида водоником из воде и оксидације кисеоника до елементарног стања. Оксидацијом кисеоника ослобађа се електрон који се деексцитује и хлорофил је спреман за апсорпцију новог фотона.

Потребна енергија активације – ексцитације износи **181 kJ/mol**. С обзиром на то да је енергетска искористивост фотосинтезе ниска, 3 % до 6 %, стварно потребна светлосна енергија износи бар **6 000 kJ/mol** глукозе. Неискоришћена енергија емитује се у виду топлоте на температури околине, и до 2 % у виду флуоресценције у црвеној области, изнад **700 nm**.

Тотална енергија – стандардна енталпија стварања глукозе износи  **$\Delta H^\circ = -2801 \text{ kJ/mol}$** , што објашњава стабилност шећера.

Фотосинтеза је истовремено и фотокаталитичка реакција, јер светлосни кванти активирају елементарне акте реакције.

Енергетски би се укупна реакција фотосинтезе могла приказати као:



где су:

$\mu$  – искористивост светлосне енергије (<1),

$N$  – Авогадров број,  $6.02 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ ,

$\nu$  – Планкова константа,  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ,

$Q$  – неискоришћена енергија у виду топлоте,

$\Delta H^\circ$  – енталпија стварања глукозе.

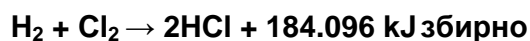
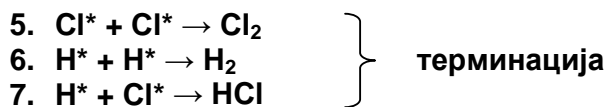
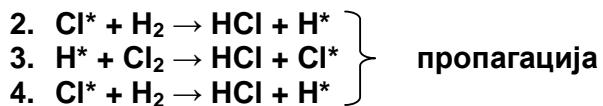
Познавање механизма и енергетике фотосинтезе помаже у пројектовању ефикасног осветљења стакленика или пластеника. Потребно је додатно познавати дневно потребан циклус осветљавања (1) ради оптимизације резултата у производњи биљака, јер различите биљне врсте захтевају различите периоде осветљавања током двадесетчетворочасовног циклуса. Та је особина биљака позната као фотопериодизам. То су изгледа одлично разумели и узгајивачи индијске конопље, јер је често полиција бивала изненађена софистицираношћу инсталација осветљења, грејања и увођења угљен диоксида, све ради повећања приноса канабиса, у тајним узгајалиштима која је полиција открила.

Историја фотосинтезе процењује се на три милијарде година и то је најстарији облик фотокатализе. Зато, у техничким применама уместо појма фотосинтеза радије се користи појам фотокатализа, иако се углавном ради о синтезама изазваним или подржаним светлошћу, односно оптичким делом електромагнетног спектра.

## 2. ФОТОКАТАЛИЗА

Једна од најчешћих индустријских примена фотокатализе је у синтези хлороводоника из елементарног водоника и елементарног хлора.

Познато је да смеша хлора и водоника експлозивно реагује под каталитичким дејством дневне светлости, док је у мраку стабилна. Објашњење је следеће:



Реакција синтезе хлороводоника је изразито егзотермна. Одвија се по механизму слободних радикала. У кораку 1., иницијацији, енергетски квант светлости разлаже молекул хлора на два радикала ( $\text{Cl}^*$ ) и то је манифестација фотокаталитичког дејства светлости. У корацима 2., 3. и 4. долази до рекомбинације радикала хлора и водоника уз стварање хлороводоника ( $\text{HCl}$ ), као коначног продукта. У терминацији нестају радикали.

Вештина вођења овог процеса састоји се у томе да се обезбеди довољно фотона за корак 1. и избегну кораци 5. и 6., како би се повећала искористивост реакције и наравно, реакција мора бити довољно спора да не буде експлозивна. То се постиже пригушеним осветљењем, хлађењем и вишком водоника од око 5% у односу на стехиометријски потребну количину.

Процес производње одвија се у пламенику који се у основи састоји од две коаксијалне цеви. Кроз централну цев струји хлор, а кроз омотач струји водоник. На излазу из цеви водоник сагорева у хлору. Сагоревање се обавља у

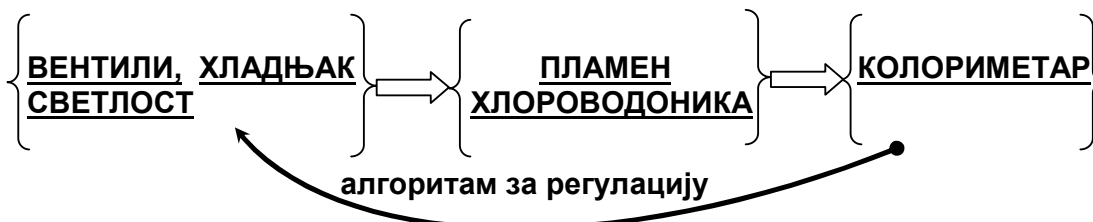
затвореној комори са прозором за посматрање, довод светлости и мерења. Систем се осветљава благом љубичастом светлошћу, испод 10 lx, што уз хлађење омогућава вођење процеса контролисаном брзином, а не експлозивно, (Слика 4.)



**Слика 4. Пламен сагоревања водоника у хлору**

Боја пламена сагоревања водоника у хлору варира од бледе до бљештаво беле. Бљештаво бела боја сигнализира блискост експлозивне реакције и неопходност интервенције.

Боја пламена се може одређивати колориметром. Колориметар као осетни елемент шаље сигнале вентилима ради регулације протока, хладњацима ради регулисања температуре и извору светлости ради регулације енергије активације за корак 1. – иницијацију. На тај начин се процес производње одржава стабилним (2), како је показано шематски Сликаом 5.



**Слика 5. Шема контроле и регулације процеса сагоревања**

Конкретни параметри и хроматске координате су део патента.

Синтеза хлороводоника је занимљива, јер се катализује и регулише светлосним параметрима.

Многе органске синтезе које укључују халогеновање, нитрирање или сулфоновање су споре, трају сатима. Могу се убрзати – катализовати применом светлости, па се трајање процеса скраћује на минуте. Као извори светлости раније су коришћене бљескалице, данас се све чешће користе ласери, због кохерентност и монохроматичности њихове светлости. Осим што се реакције убрзавају, примена ласера одговарајућих снага и фреквенција омогућава у органским синтезама позиционирање додатака (нпр. халогена, или неког другог једињења) на жељено место у полазном органику, чиме се умањује принос нежељених супстанци у реакцијама. На пример да се при хидрогенацији уља у масти задрже повољне  $\Omega$ -3 масне киселине, а да се хидрогенују неповољне  $\Omega$ -6 масне киселине, ексцитацијом циљаних електрона.

### 3. ВИТАМИН D

Повећано занимање за витамином D задњих година узроковано је сазнањем да осим што спречава рахитис, због улоге у смањењу ризика оболевања од неких облика рака, мултипла склерозе и дијабетеса типа 1 (3). Зато је појачан интерес за синтезом овог витамина. Иако је биохемијски D – витамин хормон, традиционално се и даље сматра витамином. Уствари витамини, ферменти, ензими и хормони су катализатори хемијских и биохемијских реакција, а разликују се по месту настанка, месту дејства, хемијском саставу и наравно, типу реакције коју катализују.

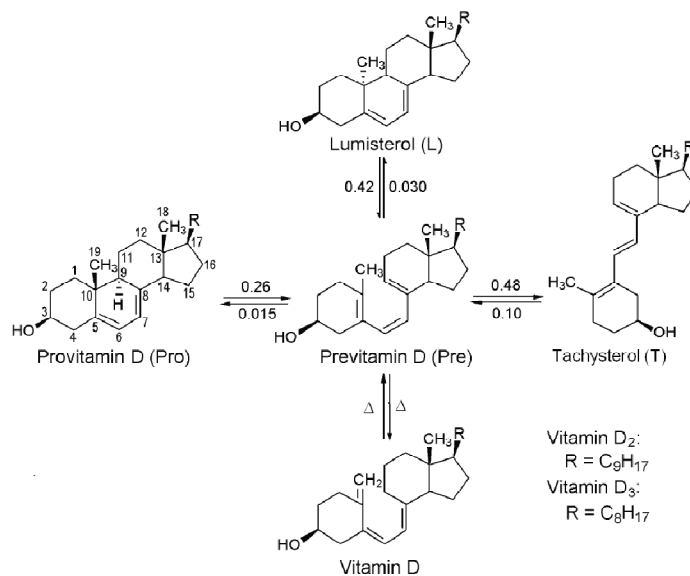
Под витамином D обично се подразумева смеша витамина D<sub>2</sub> биљног порекла и витамина D<sub>3</sub> животињског порекла или синтетизованог у људској кожи. Оба типа витамина у организам се могу храном уносити као готови витамини или у облику тзв. провитамина.

Провитамин D под дејством ултраљубичастог зрачења конвертује се у превитамин D, максимум конверзије одиграва се при таласним дужинама од 282 nm до 295 nm. Превитамин D се термички и каталитички (на телесној температури) конвертује у витамин D и складишти у јетри док се не укаже потреба за њим. Бубрези активирају витамин D у случају потребе.

Шематски, процес изгледа овако:

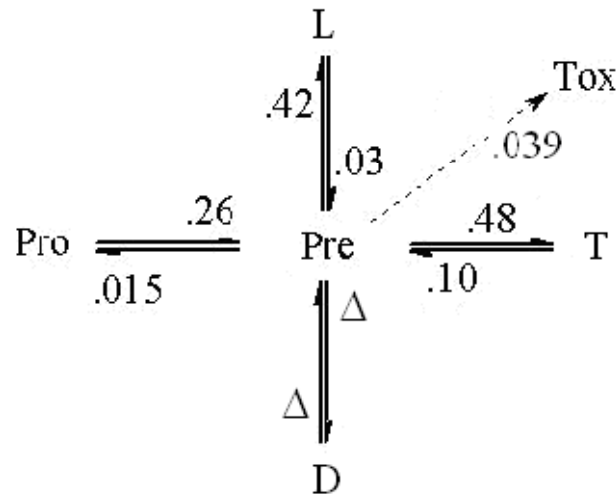


Испитивања (3) су показала да је синтеза витамина D *in vitro* још увек скоро за ред величине неефикаснија по приносу и брзини од синтезе *in vivo*. То се може тумачити следећим релацијама:



Горња релација показује фотоизомерију *in vivo*, све су реакције повратне и утрошак витамина D помера равнотежу реакције ка њему.

Следећа релација показује реакције фотоизомерије у лабораторијским условима, *in vitro*:



Јавља се неповратна реакција фотоизомерије у смеру продукта Tox – окситахистерола. Ова реакција је паразитска, јер ремети равнотежу чиме се губи витамин D из система. Живи организми су још увек ефикаснији, јер своде изомеризацију у Tox на минимум.

Иначе, нема битне разлике у ефикасности стварања витамина D под природним – Сунчевим светлом или под вештачким изворима UV – зрачења. У оба случаја неопходан је опрез при излагању зрачењу, како не би дошло до оштећења коже (4). Особе којима су индикована оштећења јетре не би требало да се излажу UV – зрачењу, и витамин D да узимају орално, храном или евентуално у чистом облику под лекарским надзором.

## ИЗВОД

Размотрене су реакције фотосинтезе у биљкама, фотокатализе при синтези хлороводоника, те комбинација фотосинтезе и фотокатализе при стварању витамина D.

## SUMMARY

Plant photosynthesis reactions are shown. Also, the industrial scaled photo catalysis of the hydrogen chloride is presented. Finally, the UV – induced D – vitamin synthesis is shown.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Зоран Ледински**, ФОТОПЕРИОДИЗАМ БИЉАКА КОЈЕ СЕ УЗГАЈАЈУ У СТАКЛЕНИЦИМА, Саветовање „Осветљење 2007“
2. **Shen Yan-he, Ma Zi-ling and Wang Tang**, Algorithm design of the ratio control of chlorine and hydrogen in hydrogen chloride synthesis, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2014, 6(9): 494-500
3. **Irina Terenetskaya**, REPORT OF CIE DR 6-41, MISMATCH BETWEEN THE IN VIVO AND IN VITRO VITAMIN D SYNTHESIS ACTION SPECTRA: CAUSE-AND-EFFECT RELATIONSHIP
4. **Маргарита Цеков**, РИЗИЦИ ПО ЗДРАВЉЕ НЕКРИТИЧНИМ КОРИШЋЕЊЕМ СОЛАРИЈУМА, Саветовање „Осветљење 2007“