

НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ФОТОСИНТЕЗА: ОТКРЫВАЮЩИЕСЯ ПЕРСПЕКТИВЫ

Г. Г. Комиссаров

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва

A New Concept of Photosynthesis: Opening Perspectives

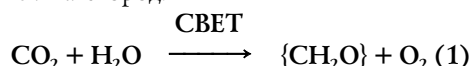
G. G. Komissarov

N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Moscow

Представлен краткий обзор авторских работ, приведших к формированию новой концепции фотосинтеза. Источником кислорода (водорода) при фотосинтезе служит не вода, а экзо- и эндогенный пероксид водорода, подвергающийся фотохимическому и/или термическому разложению. Тепловая энергия является необходимым участником процесса, а не его отбросом. В рамках предложенной концепции даны разумные объяснения физиологическим явлениям, протекающим при фотосинтезе, кратко затронуты вопросы происхождения жизни. Предложен новый принцип преобразования солнечной энергии в электрическую, даны рекомендации по стимулированию роста и продуктивности растений.

A brief review of the author works, which led to the creation of a new concept of photosynthesis is presented. According to the idea, the source of oxygen (hydrogen) is not water but the exo- and endogenous hydrogen peroxide subjected to photochemical or thermal dissociation. Thermal energy is necessary participant (not waste) of this process. On the basis of the considerations the cogent explanation of physiological process proceeded at the photosynthesis is given. Some problems concerning life origin are discussed. A new principle of the conversion of solar to electrical energy is proposed. Recommendation for stimulating of the growth and productivity of plants are given.

Фотосинтез — глобальный, фундаментальный и уникальный биологический процесс, в ходе которого в хлоропласте под действием света из углекислого газа и воды образуются углеводы $\{CH_2O\}$ и выделяется молекулярный кислород:

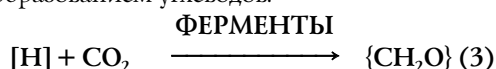


Практическое значение фотосинтеза трудно переоценить. Этот процесс более двухсот лет привлекает внимание ученых — химиков, биологов, физиков, специалистов по экологии. В настоящей статье изложен физико-химический подход к проблеме фотосинтеза, развиваемый автором 50 лет.

Несмотря на сложность этого процесса, включающего несколько тысяч реакций, в нем можно выделить две основные стадии — световую, для протекания которой необходимо непосредственное действие света, и темновую, которая следует за световой. На первой, световой, стадии с участием хлорофилла происходит, как принято считать, фоторазложение воды. Молекулярный кислород — побочный продукт — выбрасывается в атмосферу:



Образовавшийся водород вступает затем в темновой цикл фиксации углекислоты, который заканчивается образованием углеводов:



Эта стадия, содержащая большое число ферментативных реакций, детально изучена в работах выдающегося американского химика М. Кальвина (М. Calvin), отмеченных Нобелевской премией в 1961 году.

Итак, фотосинтез состоит из двух основных стадий: фотолиз воды и темновой синтез углеводов. Причем, вторая стадия не является специфически фотосинтетической. Так, фиксацию диоксида углерода в темноте могут проводить клетки печени крысы, если есть подходящий донор водорода.

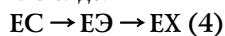
Вся уникальность фотосинтеза как процесса преобразования солнечной энергии в химическую заключена в его световой стадии. До недавнего времени было принято считать, что разлагать воду под действием видимого света с образованием молекулярного кислорода способны лишь живые организмы или их фрагменты, сохранившие эту способность.

Можно ли воспроизвести световую стадию фотосинтеза с помощью абиогенных модельных систем? Такие попытки безуспешно предпринимались с начала прошлого века и продолжают до сих пор. Одна из

них, позволившая решить эту проблему, кратко рассмотрена в настоящей статье.

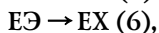
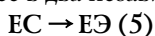
Функциональное моделирование фотосинтеза

Фотосинтез протекает в специализированных субклеточных частицах — хлоропластах, находящихся в цитоплазме. Последовательность превращения энергии при фотосинтезе, как было обосновано в [1-3], можно записать в виде:



где Е обозначает энергию с соответствующими индексами «световая», «электрическая», «химическая».

Записанное выше выражение (4) способствовало значительному облегчению задачи функционального моделирования фотосинтеза, поскольку позволило решать ее в два независимых этапа:



причем, трансформация (6) (электролиз воды с выделением газообразного кислорода) давно решена. В промышленном масштабе этот процесс осуществляется с высокой эффективностью (выход по току достигает 95%).

Итак, исходная задача свелась к поиску устройства, способного генерировать электрическую энергию при действии света. Прежде чем приступить к модельным опытам, мы оценили с помощью закона электролиза Фарадея величину фототока в хлоропласте. Она оказалась равной $\sim 10^{-13}$ А.

В 1966 году в качестве функциональной модели хлоропласта нами была предложена фотовольтаическая батарея, функционирование которой основано на эффекте Беккереля [2, 3]. Ее первый вариант был реализован в Институте химической физики АН СССР в 1968 году [4, 5]. Затем аналогичные батареи были построены в США, Японии и других странах, причем, был отмечен приоритет наших исследований [6]. Батарея составлена из 4-х платиновых электродов, покрытых синтетическим аналогом хлорофилла — фталоцианином, контактирующим с электролитом. Выбор его в первую очередь был обусловлен тем, что фотовольтаические свойства хлорофилла и фталоцианина близки. Батарея характеризовалась следующими параметрами: световой потенциал достигал 2,4 В, что вполне достаточно для электролиза воды с выделением молекулярного кислорода (потенциал разложения воды 1,23 В); ток, снимаемый с батареи, — $5,6 \cdot 10^{-5}$ А, что давало возможность регистрации кислорода традиционными методами. Квантовый выход фототока в первоначальном варианте был невелик — 0,01%.

Предложенное устройство способно под действием видимого света выделять кислород из воды, то есть воспроизводить одну из основных функций хлоропласта, причем, процесс, происходящий в батарее, носит фотокаталитический характер.

С биологической точки зрения предложенная фотовольтаическая батарея чрезвычайно проста. Естественно, что структура батареи и ее состав очень далеки от соответствующих характеристик хлоропласта. Поэтому на первый взгляд кажется, что сопоставление свойств хлоропласта и батареи необоснованно. Однако, при более глубоком анализе можно обнаружить определенную общность между природной и модельной системами. Действительно, как в хлоропласте, так и в батарее в качестве исходного вещества используется вода, а сенсibilизатором процесса является хлорофилл (либо его синтетический аналог — фталоцианин). Обе эти системы при освещении видимым светом способны к выделению газообразного кислорода из воды.

Фотовольтаические батареи можно использовать и для моделирования темновой стадии фотосинтеза — фиксации углекислоты с образованием органических продуктов (3). В литературе приведены сведения, что при пропускании тока через электрохимическую ячейку, содержащую хлорофилл, воду и углекислый газ, образуются сахара [5].

Для увеличения квантового выхода необходимо было выяснить механизм генерации фототока в батарее. Эти исследования длительное время выполнялись в нашей лаборатории и продолжают в настоящее время. В результате удалось постепенно увеличить этот показатель более, чем в 1000 раз и доказать — по эффективности современные фотовольтаические системы, по меньшей мере, не уступают природным фотосинтезирующим структурам [5, 7]. В ходе этих работ было выявлено три основных типа фотовольтаических эффектов, обусловленных различной структурой пигментной пленки на электроде (см. рис. 1). Было высказано и подтверждено предположение, что появление фотоотклика в пористой пленке пигмента обусловлено разложением пероксида водорода, образующегося на границе раздела пигмент — металл (рис. 1, а) [5].

Пероксид водорода — единственный источник фотосинтетического кислорода.

Повторим: основная суть проблемы современного фотосинтеза заключена в световой стадии фотосинтеза — стадии фоторазложения, как принято считать, воды. Усилия современных исследователей, занятых изучением механизма фотосинтеза, были и до сих пор направлены на поиск подходов, способных объяснить, каким образом хлорофилл (фотосинтетический кислородвыделяющий реакционный центр) способен накопить энергию нескольких квантов света, чтобы использовать ее для образования молекулярного кислорода. В ходе такого поиска опубликованы многочисленные исследования [5].

Уже в первой нашей работе, посвященной обоснованию фотоэлектрохимической гипотезы фотосинтеза, было обращено внимание на необходимость учитывать изменения свойств воды в хлоропласте и отмечено, что загадка биологического окисления воды с выделением O_2 «скрыта в свойствах не только хлоропласта, но и самой воды» [3].

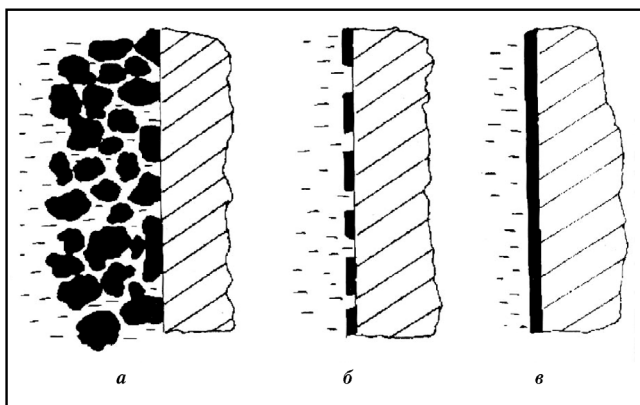


Рис. 1. Схематическое изображение трех типов пигментных пленок на металлическом электроде (трех типов фотовольтаических эффектов).

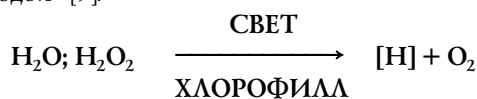
Черные области изображают пигментные образования; штриховкой обозначен электролит; металл заштрихован наклонными линиями.

a — толстая пористая пленка (свет может не достигать границы раздела пигмент-металл. Время установления стационарного значения фотопотенциала порядка минут, величина тока — 10^{-6} — 10^{-7} А/см². *б* — тонкая непористая пленка (глубина проникновения света больше толщины пигментной пленки). Время возникновения фотоотклика $\ll 1$ с, ток — 10^{-12} А/см². *в* — промежуточный тип.

Всестороннее и многолетнее знакомство с физико-химическими свойствами воды привело нас к однозначному выводу — в природе нет чистой воды, в ней всегда присутствует примесь — пероксид водорода.

В тридистиляте концентрация H_2O_2 равна 10^{-9} М, в водах природных водоемов (морях, реках, озерах) она достигает 10^{-6} М. Еще в прошлом веке было обнаружено, что содержание пероксида водорода «в дождевой воде — 0,4—1 мг на 1 литр», по современным данным — 10^{-5} М [5]. Как отмечал еще Д. И. Менделеев [8], «чем слабее раствор перекиси водорода в воде, тем он постояннее».

Сказанное позволяет дополнить уравнение биологического окисления воды (2) еще одним членом — пероксидом водорода, открытым в 1818 году Луи-Жаком Тенаром (L. J. Thenard) и названным им «окисленной водой» [9]:



На первый взгляд может показаться, что речь идет о какой-то пренебрежимо малой примеси, не имеющей отношения к фотосинтезу. Однако это не так. Испарением водного раствора пероксида можно увеличить его концентрацию в десятки раз, поскольку его летучесть значительно меньше, чем у воды. Так, теплота парообразования чистого пероксида водорода равна 12,33 ккал/моль, воды — 10,51 ккал/моль. Способ концентрирования водных растворов H_2O_2 путем испарения воды давно использовался в химической практике.

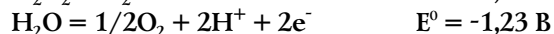
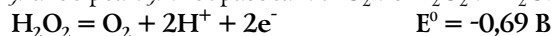
Транспирация (испарение воды с поверхности листа) очевидно выполняет эту же функцию наряду с защитой растения от перегрева. Из каждого килограмма воды, впитанного корнями из почвы, только 1 грамм (1/1000 часть!) используется растением на создание продуктов фотосинтеза. Таким образом, зеленый лист можно рассматривать как своеобразный концентратор H_2O_2 .

Напомним также, что вторым исходным веществом при фотосинтезе является диоксид углерода, содержание которого в воздухе составляет лишь 0,03%. Для сравнения — содержание инертного газа аргона в воздухе равно 1%.

Кроме экзогенного, в фотосинтезирующей клетке находится и эндогенный H_2O_2 . Его источником в цитоплазме являются митохондрии, которые при интенсивно идущем фотосинтезе сближаются с хлоропластами, пероксисомы и др. Так до 40% пероксида водорода, генерированного в пероксисомах, переходят в цитозоль. Недавно в нашей лаборатории продемонстрирована активность хлорофилла в процессе генерации H_2O_2 в воде, насыщенной кислородом воздуха [10].

Отметим, что пероксид водорода — нормальный метаболит любой аэробной клетки. Наличие H_2O_2 в соке растений было отмечено еще в конце XIX века. Современные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что содержание H_2O_2 в растительных клетках варьирует в широких пределах и зависит от условий выращивания, возраста растения и других факторов. Средняя величина составляет 0,5—1 мкМ на мг хлорофилла. Это означает, что на каждую молекулу хлорофилла (включая хлорофилл, входящий в состав так называемой антенны — светосборщика) приходится одна молекула пероксида водорода. Если же содержание пероксида отнести к количеству хлорофилла, входящего в состав кислородвыделяющих комплексов, то получим, что $[H_2O_2] \gg [ХЛКВК]$. Другими словами, пероксида водорода *in vivo* вполне достаточно для объяснения наблюдаемой интенсивности выделения из него молекулярного кислорода [5].

Сопоставим значения стандартных электродных потенциалов реакций образования O_2 из H_2O_2 и H_2O :



При фотоэлектрохимическом механизме образования O_2 *in vivo* из двух возможных его источников (пероксид водорода и вода) несомненно предпочтительнее первый. Как отмечал Иоганн Кеплер, «Природа тратит как можно меньше средств» [11].

Полученные в нашей лаборатории результаты, а также проведенный критический анализ литературных данных по фотосинтетическому выделению кислорода позволили высказать принципиально новую точку зрения. Согласно ей источником фотосинтетического кислорода (водорода) является не вода, а экзогенный и эндогенный пероксид водорода [5]. Подробная аргументация этого положения приведена в [5, 14] и других наших работах.

Роль тепловой энергии в фотосинтезе и корректировка основного уравнения фотосинтеза.

Общепринято (см. любой учебник по фотосинтезу), что термическая энергия является отбросом фотосинтетического процесса. При интенсивно идущем процессе только 0,5—5% световой энергии расходуется собственно на фотосинтез, в то время как ~95% энергии «деградирует в тепло». В 1973 г. автором было выдвинуто положение, согласно которому тепловая энергия является не только существенным, но и необходимым участником фотосинтетического процесса. В наиболее полном виде эта точка зрения представлена в работе «Фотосинтез как тепловой процесс» [15], (см. также [5, 14].

В 1973 году нами введено понятие локального разогрева микроучастков хлоропласта, развитое затем в последующих работах [5]. Согласно ему, в областях порядка размера молекулы хлорофилла, локальная температура может значительно (на несколько десятков градусов) превышать температуру окружающей среды. По нашим оценкам, она достигает 70°C, что вызвано рекомбинацией носителей зарядов в реакционном центре, в котором на данный момент не завершилась адсорбция исходных веществ.

Увеличение температуры также облегчает транспорт ионов через мембрану. Согласно расчетам, энергия, необходимая для транспорта иона из электролита в липидную мембрану составляет 250 кДж/моль. Энергия же транспорта иона (например, натрия, калия) через мембранный канал намного меньше (около 20 кДж/моль) [16].

Можно предположить, что при фотосинтезе наряду с фотоэлектрохимическим механизмом не исключена вероятность термического распада H_2O_2 с выделением молекулярного кислорода. Действительно, скорость разложения высокоочищенного пероксида водорода при температуре +50°C увеличивается в 2,2 раза при повышении ее на 10°C. Степень же диссоциации воды при +1015°C равна лишь 0,034%, то есть термическая устойчивость воды несопоставимо выше, чем пероксида водорода [9].

Отметим, что введенные нами в 1973 году представления о локальном разогреве хлоропласта сначала были встречены весьма критически, но в настоящее время эти понятия в среде биофизиков не вызывают осуждения (см., например, [5]). Более того, в последние годы опубликован ряд работ по полимерам, теории фотографического процесса, сред для оптической памяти, стеклам, где для объяснения наблюдаемых закономерностей успешно используется представление о локальной температуре [5].

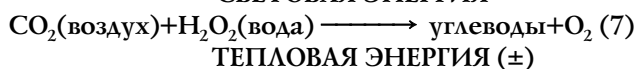
Все вышесказанное позволяет предположить, что суммарное уравнение фотосинтеза должно включать не только световую, но и тепловую энергию.

На самом деле в неявном виде тепловая энергия, с нашей точки зрения, давно входит в общее уравнение фотосинтеза. Обратимся к термодинамическому по-

тенциалу разложения воды. Минимальная разность потенциалов, требуемая для электролиза воды при температуре 25°C, 1 атм и при условии добавления тепловой энергии, равна 1,23 В. Термонеutralный потенциал разложения воды при 25°C равен 1,47 В. Во всех работах по фотосинтезу используется только первая величина, но о необходимости подвода при этом тепловой энергии просто не упоминается.

Итак, приведенные выше данные об экзо- и эндогенном пероксиде водорода как источнике кислорода (водорода) при фотосинтезе и роли тепловой энергии позволяют записать основное уравнение фотосинтеза в виде [13, 14, 5]:

СВЕТОВАЯ ЭНЕРГИЯ



ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ ($\pm$)

Главное его отличие от уравнения (1) заключается в замене H_2O на H_2O_2 , причем, воде отводится роль реакционной среды для CO_2 и H_2O_2 . Не исключена возможность, что в будущем будут выявлены новые компоненты как воздуха, так и природной воды, которые принимают участие в фотосинтезе. Так, появились сообщения о том, что инертные газы влияют на скорость деления клеток. В связи с этим мы считаем целесообразным записать в основном уравнении фотосинтеза наряду с CO_2 воздух и вместе с H_2O_2 — воду, причем, естественно, без воды фотосинтез, как впрочем и все другие жизненные процессы, невозможен.

Два слова о тепловой энергии. Знак ($\pm$) в уравнении (7) означает, что при больших интенсивностях света лист (хлоропласт) отдает энергию окружающей среде, при малых — отбирает ее от окружающей среды. В последнем случае коэффициент преобразования солнечной энергии может превышать 100%, поскольку вклад тепловой энергии не учитывается. С подобной ситуацией столкнулись на ранних стадиях изучения эффективности работы топливных элементов.

Итак, подведем итог. Предложена новая концепция, согласно которой при фотосинтезе источником кислорода (водорода) является не вода, а экзо- и эндогенный пероксид водорода. Разложение его с выделением молекулярного кислорода возможно по фотоэлектрохимическому или (и) термохимическому механизму. Тепловая энергия не является отбросом фотосинтеза, а необходимым участником этого процесса. Какие следствия вытекают из развитых представлений?

О некоторых следствиях, вытекающих из новой концепции фотосинтеза

1. Новая концепция фотосинтеза снимает основные противоречия, существующие в современной физиологии фотосинтеза. Становится понятным основное назначение транспирации — при испарении воды увеличивается концентрация пероксида водорода. Естественно, что при этом происходит охлаждение листа. Процесс фотодыхания, сопровождающийся увеличени-

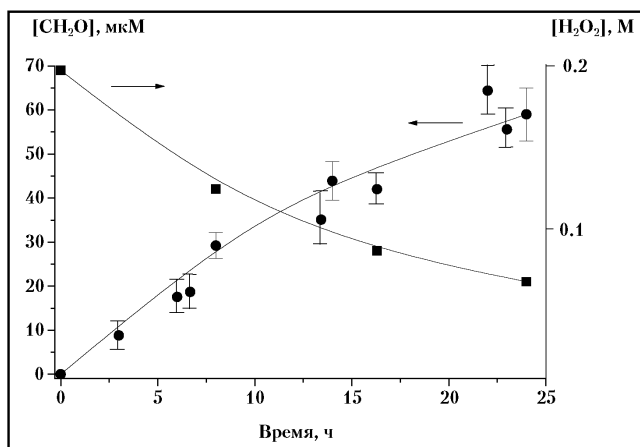


Рис. 2. Кинетика накопления формальдегида и расхода пероксида водорода в фотокаталитической реакции восстановления бикарбонат-аниона.

ем содержания пероксида водорода в цитоплазме, в рамках предложенной концепции физиологически оправдан. Попытки физиологов растений найти фотосинтезирующие организмы без фотодыхания закончились безрезультатно. Не исключена возможность, что поиски растений с увеличенным фотодыханием позволят получить практически значимые результаты.

2. Стимулирующее действие пероксида водорода на рост растений, увеличение их урожайности (кукуруза, соевые бобы и др.) давно известно, но причина этого была не ясна [9]. Новая концепция фотосинтеза дает объяснение этому факту — пероксид водорода — один двух основных субстратов фотосинтезирующих растений. На основе развитых представлений нам удалось получить ряд патентов [17—20], представляющих интерес для современного сельского хозяйства.

3. Предложенный механизм фотосинтеза открывает новые подходы к проблеме возникновения жизни на Земле, точнее, к начальным этапам химической эволюции — эволюции на молекулярном уровне. Во всех работах по абиогенному синтезу аминокислот и других соединений, потенциально способных к образованию живых структур, в качестве обязательного участника всегда присутствует пероксид водорода [5, 14]. Это соединение — простейшая молекула, обладающая внутренним вращением, что дает возможность подойти к с новых позиций к проблеме биогомохиральности [5]. Пользуясь случаем, хочу поблагодарить Г. П. Гладышева, обратившего мое внимание на оптическую активность пероксида водорода.

4. Новая концепция фотосинтеза позволила сделать первые успешные шаги в решении проблемы искусственного фотосинтеза — образовании органических продуктов из CO₂ и H₂O₂ с одновременным выделением кислорода. Экспериментальным работам предшествовали термодинамические оценки, которые показали — энергетические затраты на синтез органи-

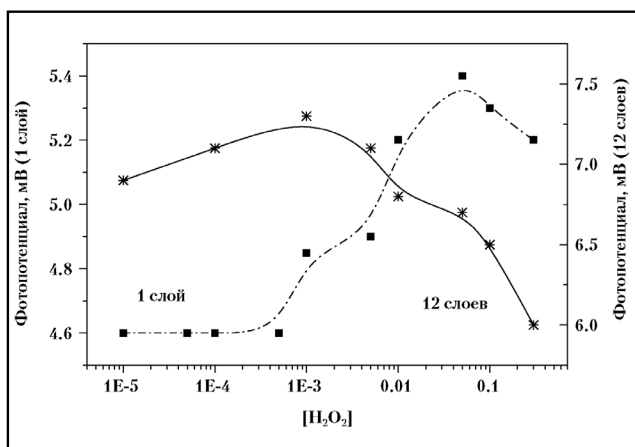


Рис. 3. Изменение фотопотенциала пленок мезотетрафенилпорфирина на SnO₂ — электроде с увеличением концентрации пероксида водорода в электролите (0,1 М KCl). Сопротивление нагрузки R_н = 10⁵ Ом.

ческих веществ (сахаров, формальдегида и др.) из диоксида углерода и пероксида водорода на 30% ниже, чем в случае использования воды. На рис. 2 представлены экспериментальные результаты накопления формальдегида и расхода пероксида водорода в реакции восстановления бикарбонат-аниона [21, 22].

5. Предложен новый фотоэлектрохимический принцип преобразования солнечной энергии, основанный на механизме функционирования фотосинтеза растений [5, 14, 23]. Новая концепция фотосинтеза позволила предложить новый принцип преобразования солнечной энергии в электрическую — использовать в фотовольтаических системах пероксид водорода. Запасы его на Земле, как свидетельствуют сделанные нами оценки, огромны — 5·10¹⁹ г, причем, они постоянно возобновляются [5, 14]. Рисунок 3 экспериментально подтверждает правоту сделанного предположения. В пленках Ленгмюра, содержащих порфирин и контактирующих с электролитом, при добавлении пероксида наблюдается увеличение фотопотенциала [5, 24].

Заключение

При обосновании новой концепции фотосинтеза мы исходили из следующего. Фотосинтез (точнее, его световая стадия — выделение кислорода) в основе своей является относительно простым физико-химическим процессом, происходящим в довольно сложной биологической системе. Пигменты хлоропласта представляют собой весьма автономную систему, назначение которой сводится, прежде всего, к поглощению света (отсюда — интенсивная их окраска) и трансформации его в химическую энергию. При действии света в хлоропласте возникает избыточное количество протонов, что обеспечивает возможность протекания ферментативных реакций, приводящих к синтезу углево-

дов. Этот процесс сопровождается выделением кислорода, который выбрасывается в атмосферу.

Проведенный нами литературный анализ, а также данные, полученные в нашей лаборатории, убедительно свидетельствуют, что источником кислорода (водорода) при фотосинтезе является экзо- и эндогенный пероксид водорода. Вода выступает в роли, которая отводится растворителю в обычных химических реакциях. Проблема разложения (окисления) воды при фотосинтезе для нас теперь не является актуальной — в хлоропласте (в цитоплазме) концентрация H_2O_2 такова, что позволяет объяснить наблюдаемую на опыте интенсивность выделения кислорода. Очевидно, если в системе присутствуют H_2O_2 и H_2O , то фоторазложению под действием видимого света будет подвергаться лишь пероксид водорода.

Естественно, что разработка детальных схем разложения пероксида водорода при фотосинтезе потребует определенного времени. Для примера, в современном промышленном катализе пероксид водорода широко используется в тяжелом и легком органическом синтезе.

Это одна из старейших областей катализа. Однако, по образному выражению И. И. Моисеева, «даже самые извечные реакции с участием пероксида водорода до конца не выяснены» [25].

Введенные нами представления свидетельствуют о том, что растение аккумулирует не только световую, но и тепловую энергию являясь своеобразным тепловым насосом. Роль последней особенно велика в фитоцинозах, где освещенность листьев в силу взаимного затенения довольно низка (в отдельно стоящих деревьях взаимное экранирование листьев также велико). Это позволяет с новых позиций подойти к объяснению того факта, что интенсивность фотосинтеза при слабом освещении значительно выше, чем при интенсивном.

В заключение упомянем, что изложенные в статье многолетние работы по моделированию фотосинтеза, изучению его механизма были использованы нами при формулировании и компьютерном анализе оригинальной модели, где в обобщенном виде рассмотрен процесс поиска решения исследователем научной задачи [26, 27].

Литература

1. Комиссаров Г. Г., Некрасов А. И., Кобозев Н. И. Длительность флуоресценции хлорофилла при различных концентрациях в адсорбированном состоянии и в зеленом листе. Доклады АН СССР 1964; 154: 950—952.
2. Komissarov G. G. Possibility of photoelectrical splitting of water mechanism in photosynthesis Abstr. Second International Biophysics Congress, Austria, 1966: 234.
3. Комиссаров Г. Г. О возможности фотоэлектрохимического механизма разложения воды при фотосинтезе, Биофизика, 1967, Т. 12, в. 3, 558—561.
4. Комиссаров Г. Г., Шумов Ю. С., Борисевич Ю. Е. Фотовольтаическая батарея — функциональная модель хлоропласта Доклады АН СССР, 1969, Т. 187. №3: 670—672.
5. Комиссаров Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход, М., УРСС, 2003, 223 с. (2006 г. — стереотипное издание), Komissarov G. G. Fotosintesis: un enfoque fisicoquimico Editorial URSS, 2005: 258.
6. Wang J. H. Synthesis of a model system for the primary energy conversion reactions in photosynthesis Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1969. 62: 653—660.
7. Илатовский В. А., Комиссаров Г. Г. Особенности генерации фототока в пигментных пленках при импульсном освещении Доклады РАН, 2008, Т. 420. №1: 66—69.
8. Менделеев Д. И. Основы химии Т. 1, М. -Л. «Госхимиздат». 1932: 88.
9. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М. «Из-во иностр. лит.» 1958: 578.
10. Лобанов А. В., Сафина Ю. А., Неврова О. В., Комиссаров Г. Г. Взаимопревращения O_2 и H_2O_2 при облучении насыщенных воздухом суспензий хлорофилл/силикагель/вода Проблемы зарождения и эволюции биосферы Под редакцией академика Э.М.Галимова. Москва, 2008: 195—202.
11. Никифоров И. Я. Творцы физических наук. Ростов-на-Дону «Феникс», 2009: 446.
12. Komissarov G. G. On the source of oxygen in photosynthesis. Abstr. 11 International Biophysics Congress, Hungary, 1993: 187.
13. Комиссаров Г. Г. Фотосинтез как физико-химический процесс Химическая физика, 1995, Т. 14. 11: 20—28.
14. Комиссаров Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход Химическая физика, 2003, Т. 22. 1: 24—54.
15. Komissarov G. G. Photosynthesis as a thermal process Current Res. In Photosynthesis Ed. Baltschevsky H. Netherlands: Kluwer Akad. Publish., 1990: 107—109.
16. Тимашев С. В. Физико-химия мембранных процессов М. «Химия». 1988: 237.
17. Лобанов А. В., Комиссаров Г. Г. Патент «Средство для стимулирования образования крахмала в процессе фотосинтеза высших растений» Заявка №2003136381 Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 10 июня 2005 г.
18. Апашева А. М., Душков В. Ю., Глинная В. С., Комиссаров Г. Г. Патент «Средство для повышения морозостойкости растений» Заявка №2004117562 Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 20 ноября 2005 г.
19. Апашева А. М., Комиссаров Г. Г. Патент «Состав для пролонгированной доставки биологически активного ингредиента к семенам и растениям и способ применения состава». Патент РФ №230540, регистрация 10.09.07.
20. Апашева А. М., Комиссаров Г. Г. Заявка на патент «Способ защиты растений от засухи» от 21.04.2010, регистрационный номер 2010115722.
21. Лобанов А. В., Холуйская С. Н., Комиссаров Г. Г. Фотокаталитический синтез формальдегида из CO_2 и H_2O_2 . Доклады РАН; 2004, 399. 1: 73-75.
22. Лобанов А. В., Холуйская С. Н., Комиссаров Г. Г. H_2O_2 как донор электронов в каталитическом восстановлении неорганического углерода. Химическая физика, 2004, 23. 5: 44-47.
23. Комиссаров Г. Г. Фотоэлектрические батареи, моделирующие фотосинтез, как перспективные источники тока. Энергетика России: проблемы и перспективы. Москва. «Наука». 2006: 451—460.
24. Наговицын И. А., Щербаков Д. Ю., Чудинова Г. К. и др. «Влияние пероксида водорода на фотовольтаические свойства лентмюровских пленок порфиринов». Краткие сообщения по физике ФИАН, 2004. 2: 3—10.
25. Моисеев И. И. Доклад на каталитическом семинаре О. В. Крылова. ИХФ РАН, Москва, 23.01.1996г.
26. Комиссаров Г. Г., Авакянц Г. С., Мазо М. А. «Известное — неизвестное»: модели перехода границы и их компьютерный анализ. Тезисы V Международной конференции Информатика, Образование, Экология и здоровье человека, Астрахань 25—30 сентября 2000: 109.
27. Комиссаров Г. Г., Петренко Ю. М., Авакянц Г. С., Рубцова Н. А. Компьютерное моделирование интуитивного поиска. Сборник трудов XX Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». Ярославль, 2007, Т. 2: 253—256.