

4.2. Пигменты листа.

Цель: изучить особенности структуры, физико-химические свойства фотосинтетических пигментов листа, этапы биосинтеза хлорофилла.

Вопросы для рассмотрения

1. Общая характеристика фотосинтетических пигментов листа.
2. Анализ структуры молекул хлорофилла, физико-химические свойства.
3. Биосинтез хлорофилла.
4. Каротиноиды, химическое строение, свойства, функции.
5. Фикобилины, особенности строения, функции.
6. Фитохромная система растения, роль в фотосинтезе.

Пигменты фотосинтеза:

● 1) хлорофиллы

● 2) каротиноиды

● 3) фикобилины

В световых реакциях

• 4) фитохром

• 5) криптохром

• Основное назначение пигментов - фоторецепция-улавливание света.

Общее для пигментов

- Все пигменты в клетке соединены с белком, входят в состав пигментных систем в виде хромопротеидов - пигмент-белковых комплексов (ПБК). **Пигменты не работают без белка!!!**
- Так, хлорофиллы и каротиноиды соединены с белками относительно слабо, связь между пигментом и белком нековалентная; их легко экстрагировать органическими растворителями (ацетон, спирт). Фикобилины соединены с белком ковалентно. Поэтому в тканях они находятся в виде определенных молекул - фикобилипротеидов. Разрушается связь с белком в жестких условиях.
- В основе построения молекул всех пигментов лежит только 2 типа химических структур - тетрапиррольная (хлорофиллы, фикобилины) и изопреноидная (каротиноиды), которые дают большое число представителей. Они отличаются по: 1) боковым группировкам, 2) спектрам поглощения, 3) функциям.
- За их счет создается многокомпонентная система, которая улавливает почти всю видимую часть спектра (до 90% света).

«Хлорофилл - самое интересное
соединение на Земле».

Ч. Дарвин

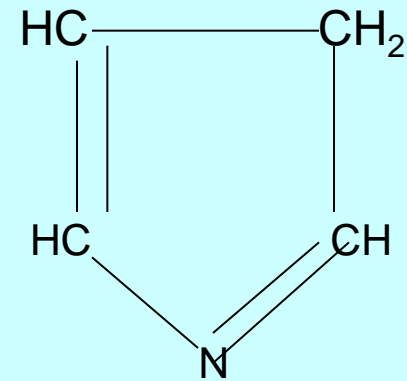
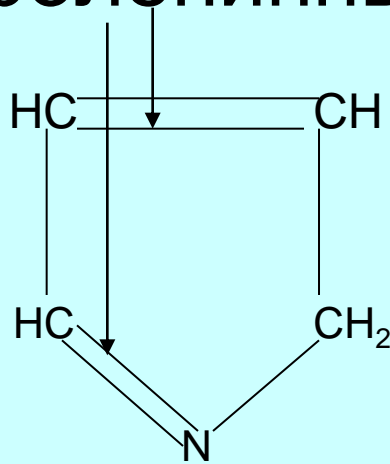
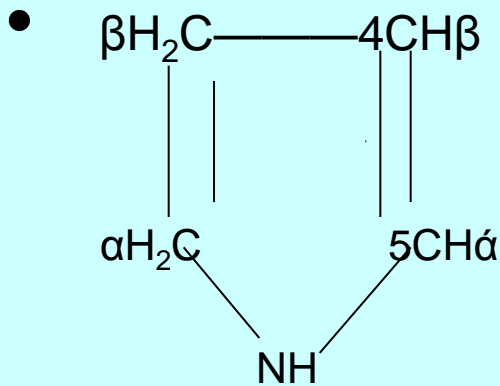
- ◎ Термин «хлорофилл» (от греч. «хлорос» – зеленый, «филлон» — лист) был предложен в 1818 г. французскими химиками П. Пельтье и Ж. Каванту.

Известно около 10 разных хлорофиллов:

- ⊙ Хл. а - у всех высших и низших растений,
- ⊙ Хл. в - у высших растений,
- ⊙ Хл. с - бурые водоросли,
- ⊙ Хл. d - красные водоросли
- ⊙ Бактериохлорофиллы а, в, с, d - у бактерий.

пиррол

- α -пирроленинные связи



Пиррол

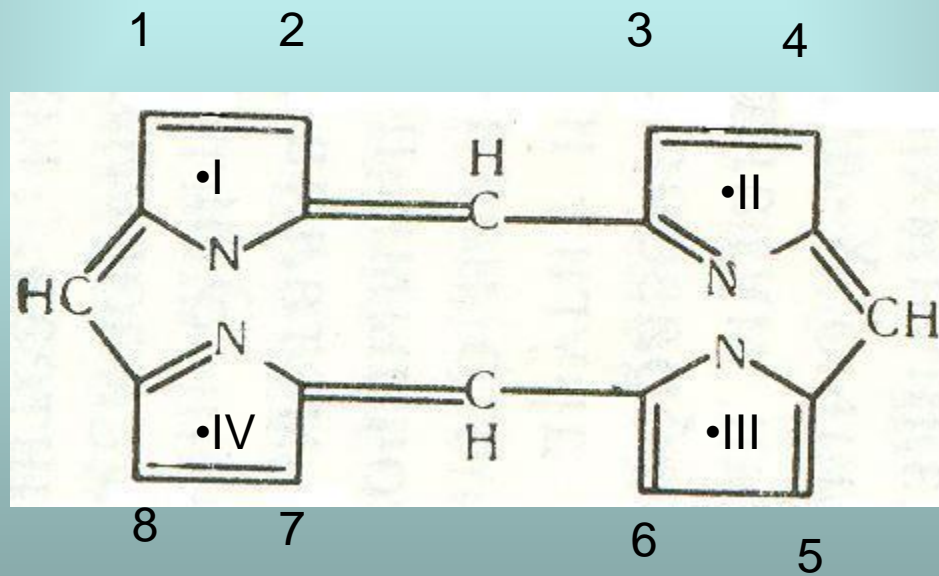
α -пирроленин

β -пирроленин

Н может легко перемещаться в α и β положение

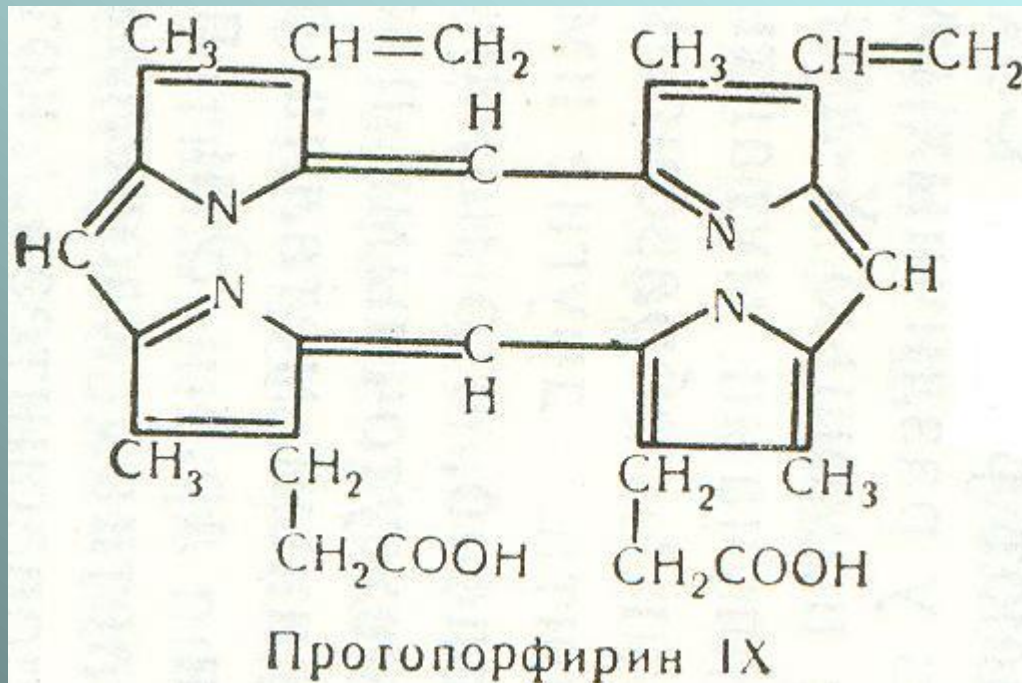
α - пирроленинная связь определяет окраску хлорофилла наряду с Mg.

Порфин—система 4пиррольных колец без заместителей

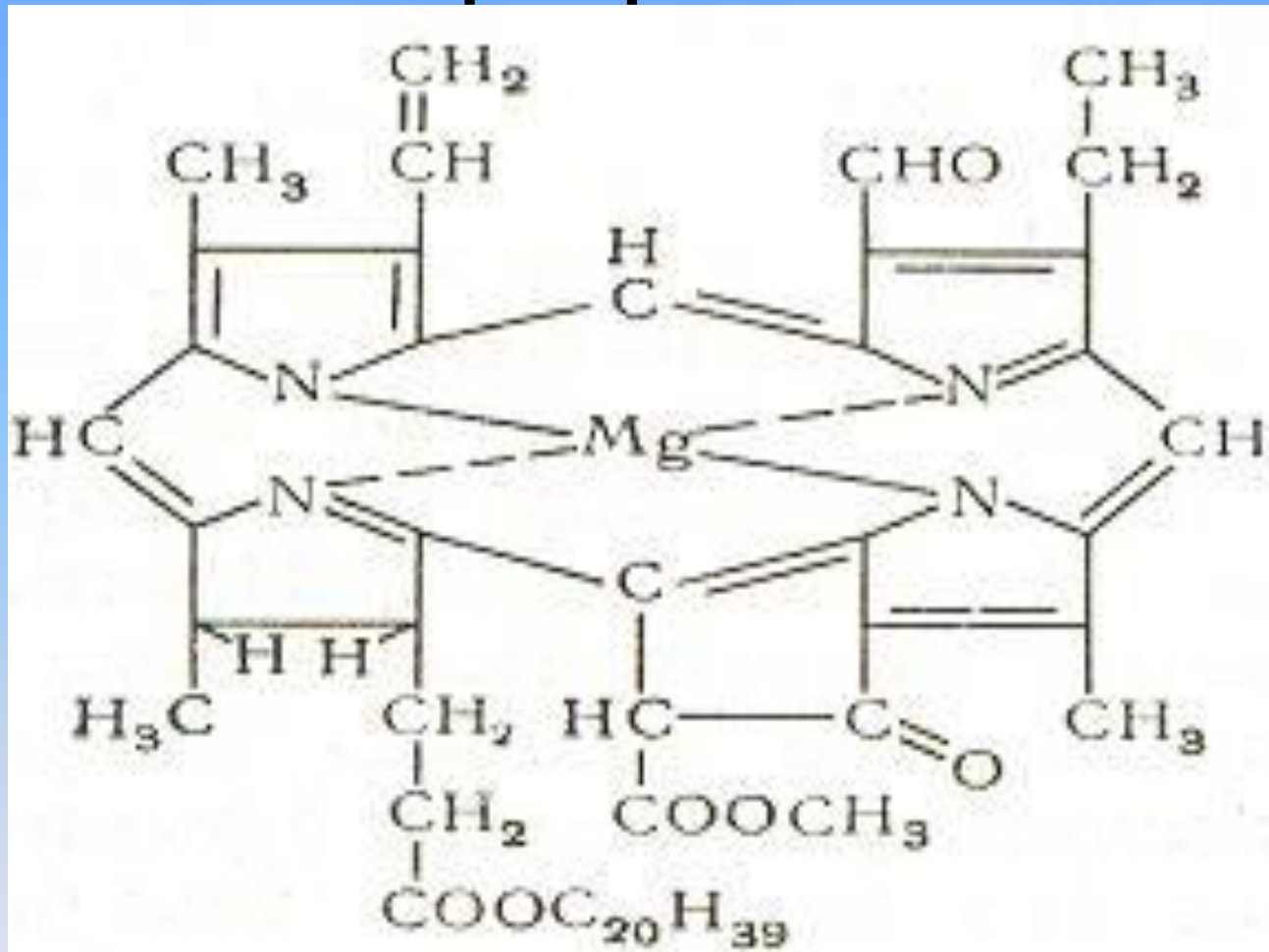


Порфирин

протопорфирин - 1,3,5,8-тетраметил, 2,4-дивинил, 6,7-пропионовой кислоты порфин.



Хлорофилл b



Хлорофилл b

Сравнение в строении хлорофиллов а и b

глава III. ПИТАНИЕ РАСТЕНИЙ УГЛЕРОДОМ (ФОТОСИНТЕЗ)

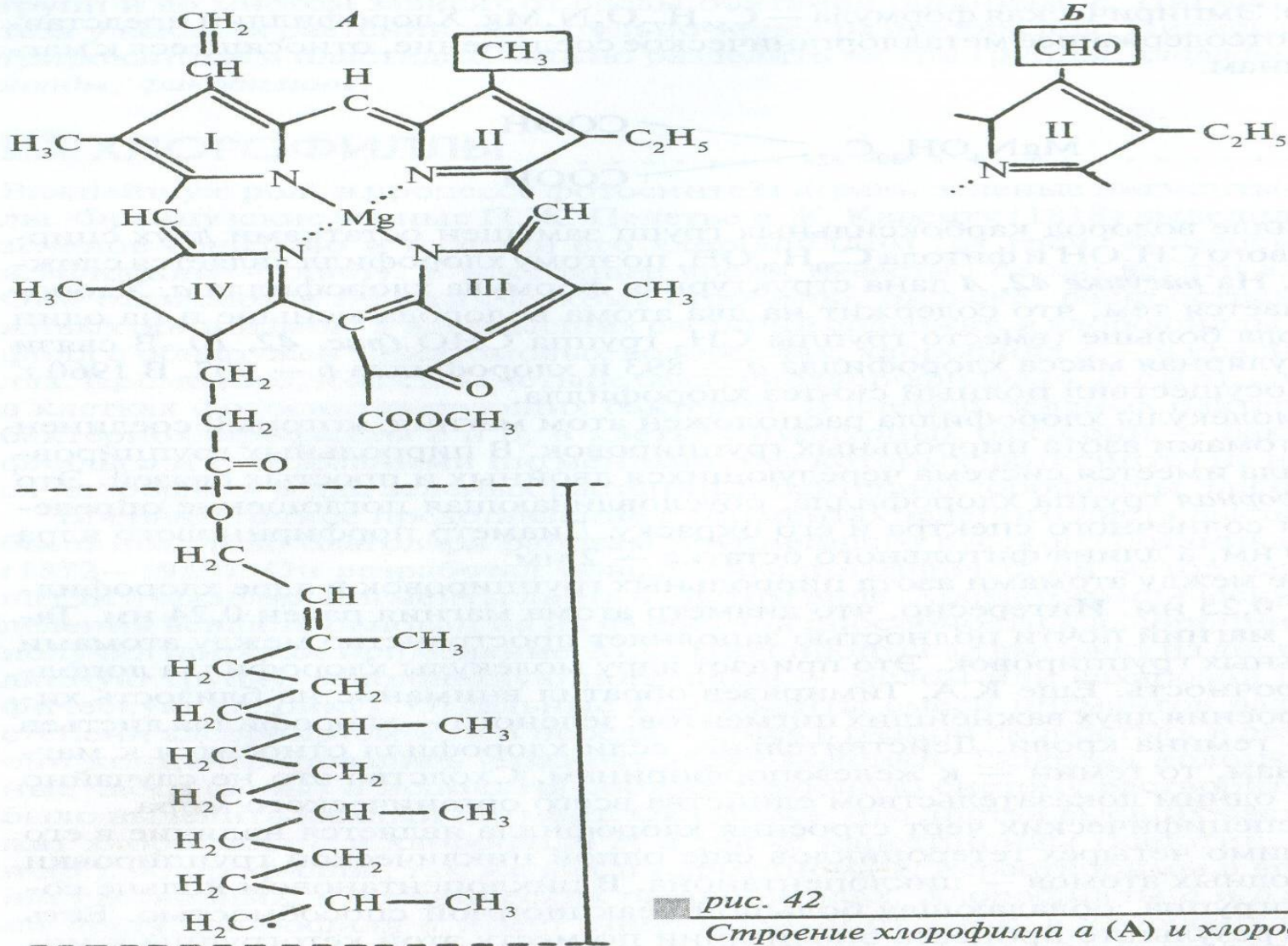
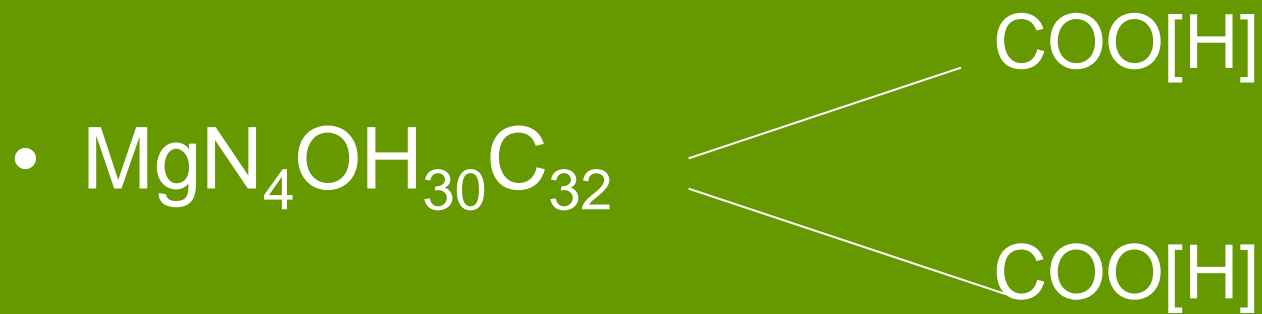


рис. 42

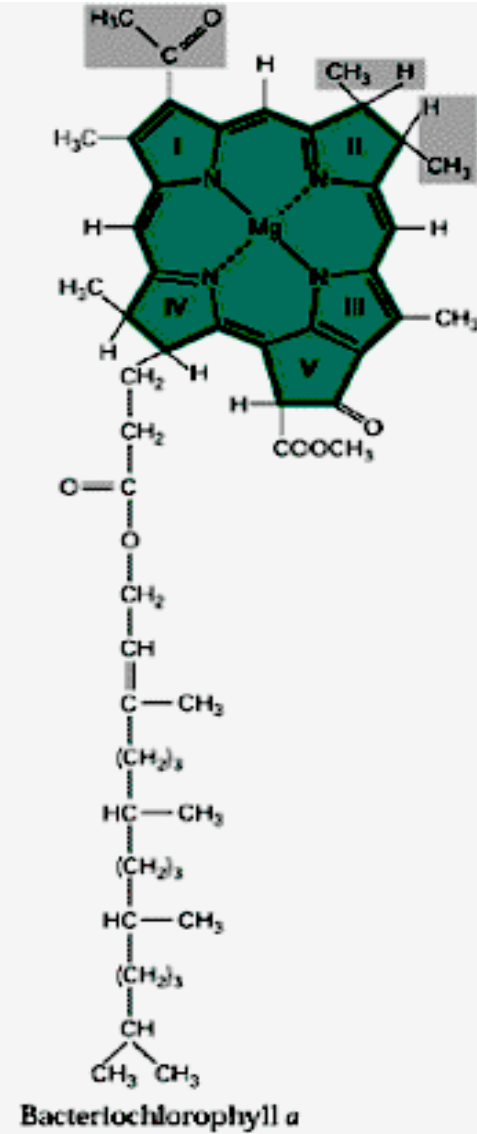
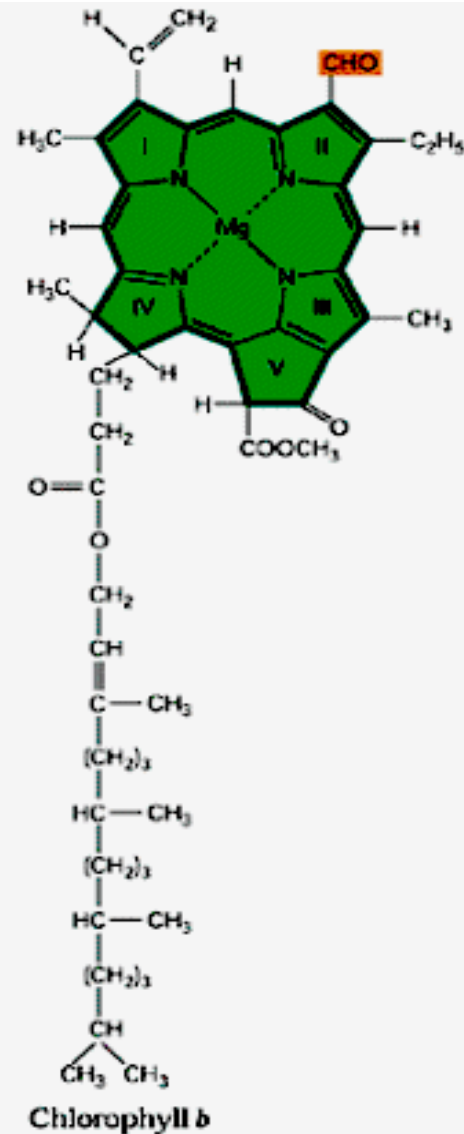
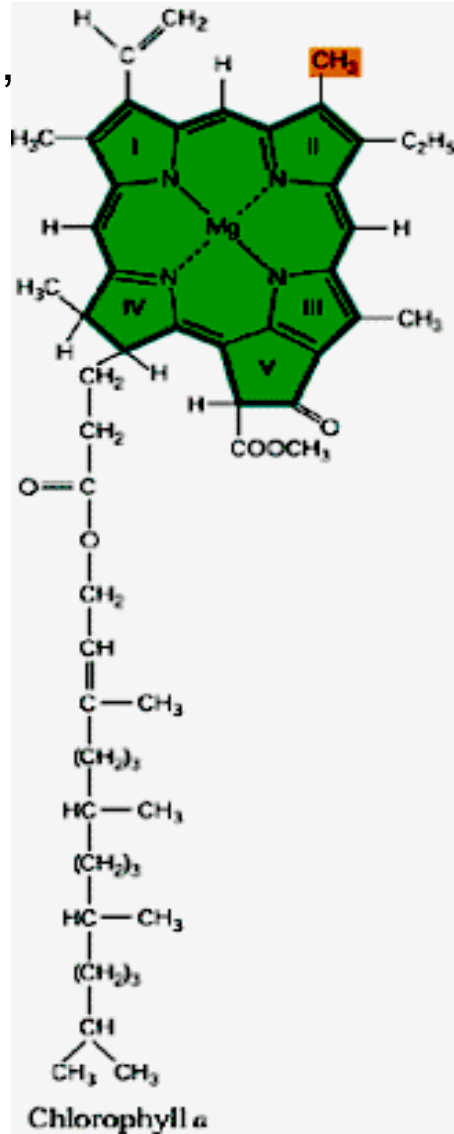
Строение хлорофилла а (А) и хлорофилла b (Б)

Хлорофиллин— азотсодержащее металлоорганическое соединение.



Хлорофиллы

•тетрапирролы,
образующие
циклическую
структуру
хлорофилла
(магний-
порфирины)



Значение сопряженных π-связей

- Вместе с Mg система сопряженных двойных связей определяет цвет пигмента;
- Участвует в окислительно-восстановительных реакциях, но двойные связи фиксированы не прочно, и при перемещении азот пиррольных ядер может окисляться (отдача e^-) или присоединять (e^-) - восстанавливаться.
- $Xl^* \rightarrow xl^+ + e^-$ (отдает e^-) — окисляется
- $Xl^+ + e^- \rightarrow xl^*$ (присоединяет e^- восстанавливается).

II. Mg - не имеет закрепленных валентностей. Атом Mg вращается в молекуле за счет координационных связей:

- 1. поддерживает симметрию молекулы,
- 2. включается в систему сопряженных связей,
- 3. определяет спектральные особенности - определяет цвет.
- В кислой среде Mg выбивается из центра, замещается на протоны, образуется - феофитин – бурого цвета.
- Хлорофилл + 2HCl → феофитин + Mg Cl₂
(зелен.) (бурый)
- 4. участвует в образовании ассоциатов (групп) молекул хлорофилла

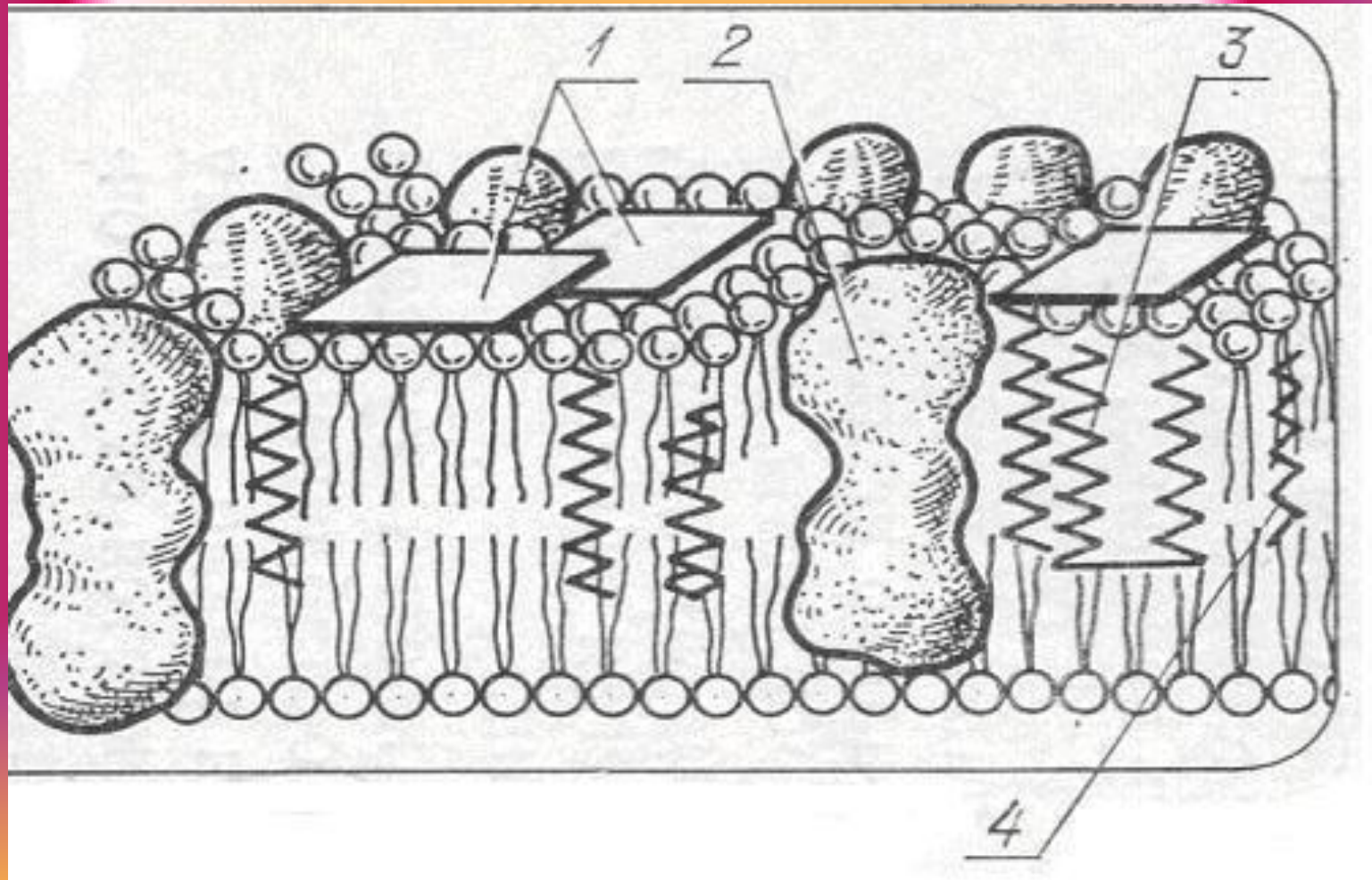
III. 5-ое циклопентанное кольцо

с кетогруппой, которая обладает большой реакционной способностью. По месту этой группы присоединяется вода.

Фитол

- ▣ придает свойство гидрофобности, взаимодействует с гидрофобными молекулами липидов фотосинтетической мембраны хлоропластов; фитол —якорь для хлорофилла, который закрепляет его в мембране («заякоривает»).
- ▣ Гидрофильные свойства характерны порфириновому ядру (СОН, -Н).
- ▣ Таким образом, молекула - полярна.

Тилакоид граны на разрезе



Значение нахождения белка в мембране

- ▣ в листе хлорофилл находится в соединении с белком (структурным) и образует так называемый пигмент-белковый-комплекс (ПБК) это:
- ▣ 1. изменяет спектры поглощения хлорофилла:
- ▣ так, *in vitro* (вне) - λ_a - 645-665 нм (в растворе)
- ▣ *in vivo* (внут)- λ_a -- 670-720нм (в листе)
- ▣ 2. обеспечивает пространственное соответствие хлорофилла и веществ, которые с ним реагируют, создает предпосылки для протекания световых реакций.
- ▣ 3. изменяет физико-химические свойства, способность растворяться в полярных и неполярных растворителях.
- ▣ Основные связи пигмента с белком - полярные — нужны полярные растворители (спирт, ацетон). Неполярные (бензин, петролейный эфир) растворители не могут разорвать связь хлорофилла с белком мембран и извлечь чистый пигмент (H_2O также), но разрывает связь с липидами.
- ▣ 4. белок стабилизирует пигменты, защищая организм от синглетного кислорода (от фотоокисления).
- ▣ 5. создает возможность для фотовосстановления протохлорофиллида в хлорофиллид (на последней стадии биосинтеза хлорофилла).

Химические особенности хлорофилла

➤ 1) вступает в реакцию **омыления**:

хлорофилл + NaOH → натриевая соль
хлорофиллиновой кислоты + фитол +
метанол

➤ 2) при действии конц. HCl разрушаются
спаренные связи **форбина**.

Это реакция **феофитинизации**.

Хлорофилл + 2 HCl → феофитин + MgCl₂

Физические свойства хлорофилла

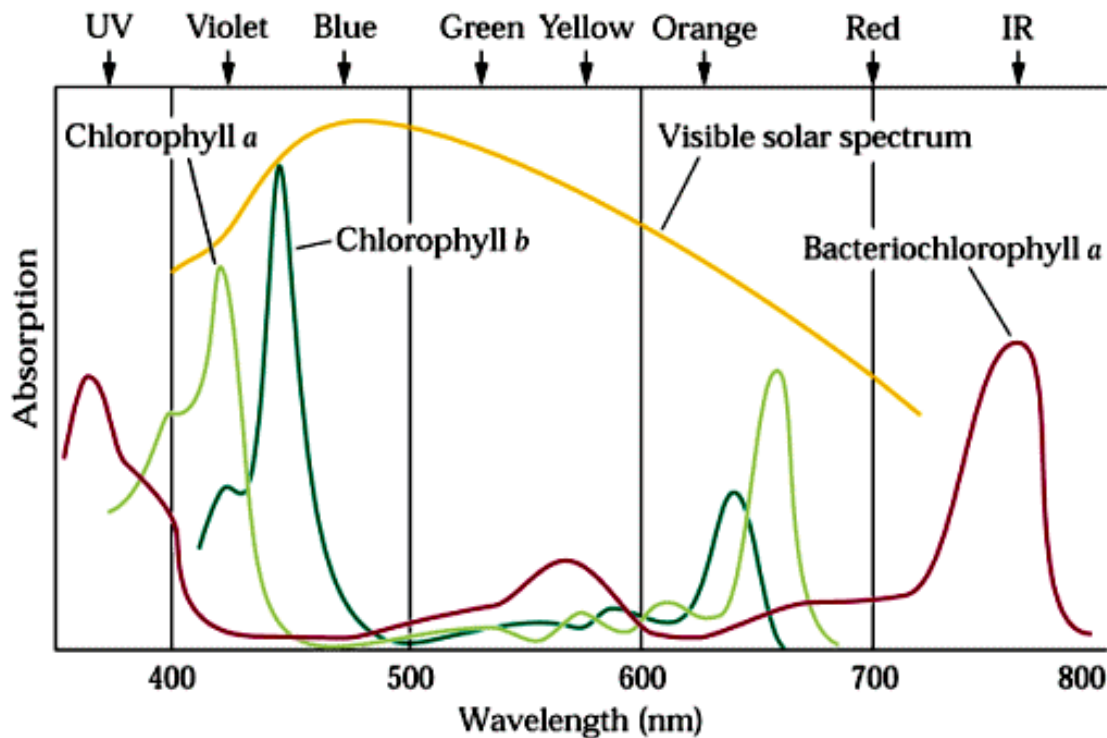
1) избирательному поглощению света

- Хлорофилл имеет две основные линии поглощения - красные и сине-фиолетовые лучи:
- Хла в растворе _____ 429 и 660нм
- Хлв в растворе _____ 453 и 642нм
- Однако спектры поглощения меняются в зависимости от состояния хлорофилла в листе, его агрегации и других условий. -700, 710нм и т.д.
- 2) флюоресценции (люминесценции);
- В растворах хлорофиллов в полярных растворителях у них - **красная флюоресценция.**

Спектры поглощения

•ФАР : 380 – 710 нм

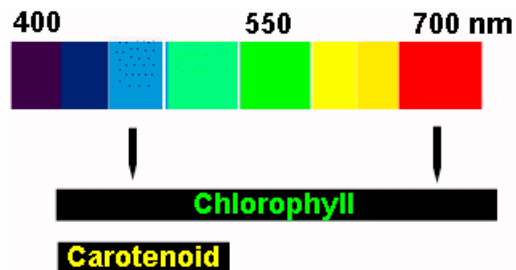
(A) Chlorophylls



•Хлорофиллы:

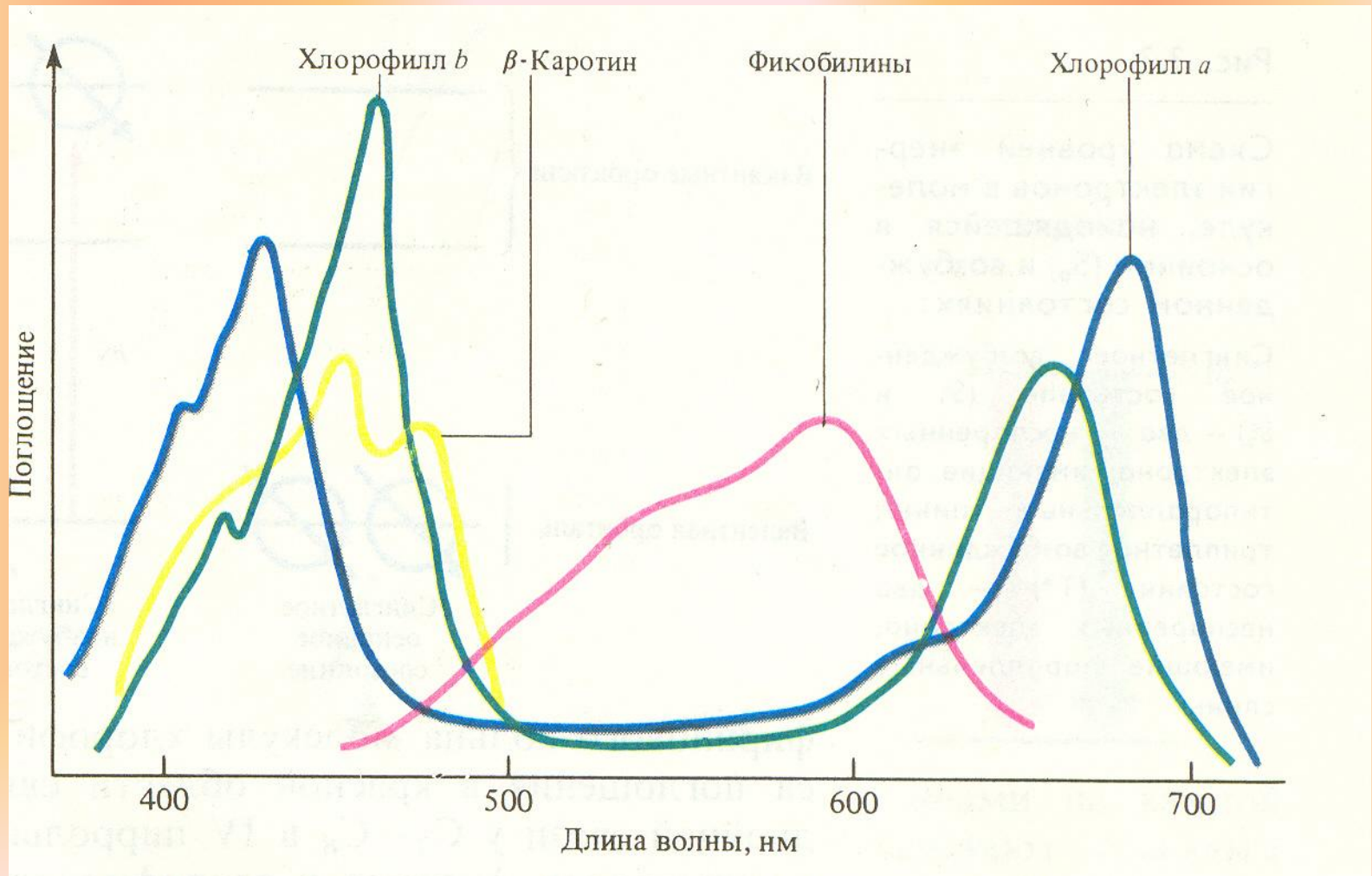
•в красной области спектра 640-700 нм

•в синей - 400-450 нм

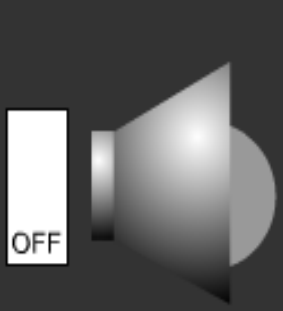
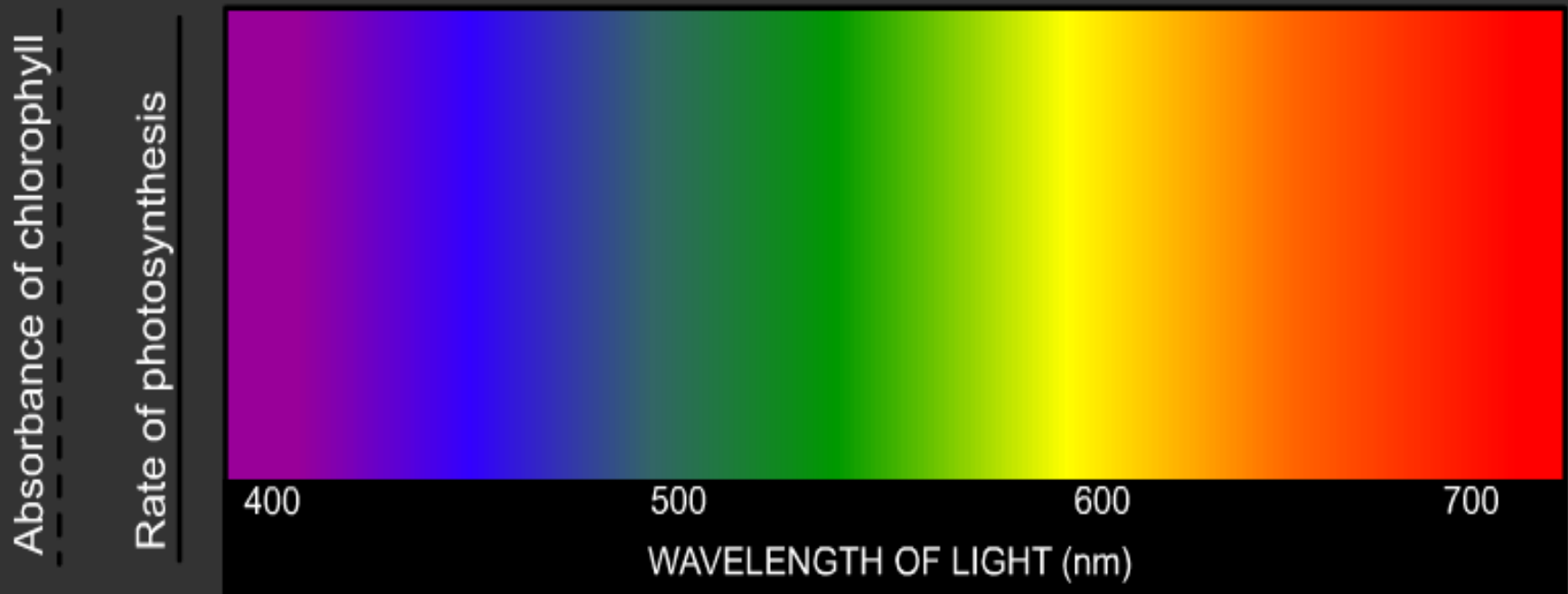


•Каротиноиды: 400-550 нм главный максимум: 480 нм

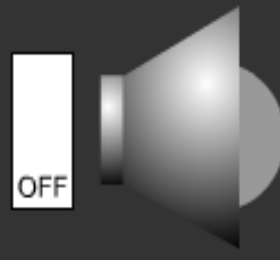
Спектры поглощения пигментов пластид



The absorption spectrum of chlorophyll and the action spectrum of photosynthesis are similar, suggesting that in photosynthesis chlorophyll absorbs light.



CHLOROPHYLL SOLUTION



PHOTOSYNTHESIS

Биосинтез хлорофилла.

Включает три стадии:

- 1) биосинтез порфиринов,
- 2) образование металлопорфиринов,
- 3) биосинтез собственно хлорофиллов

Схема биосинтеза хлорофилла

•АЛК

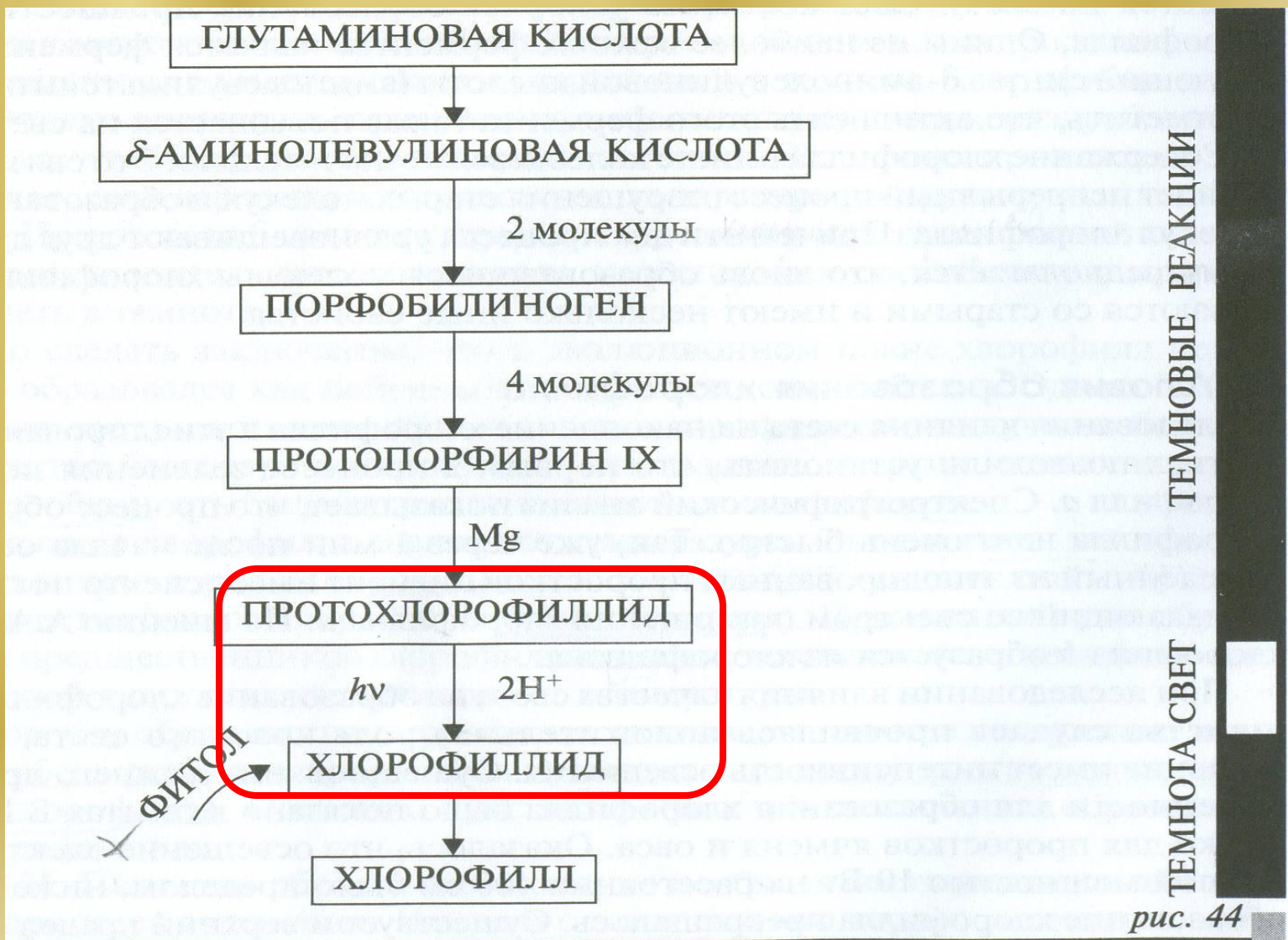
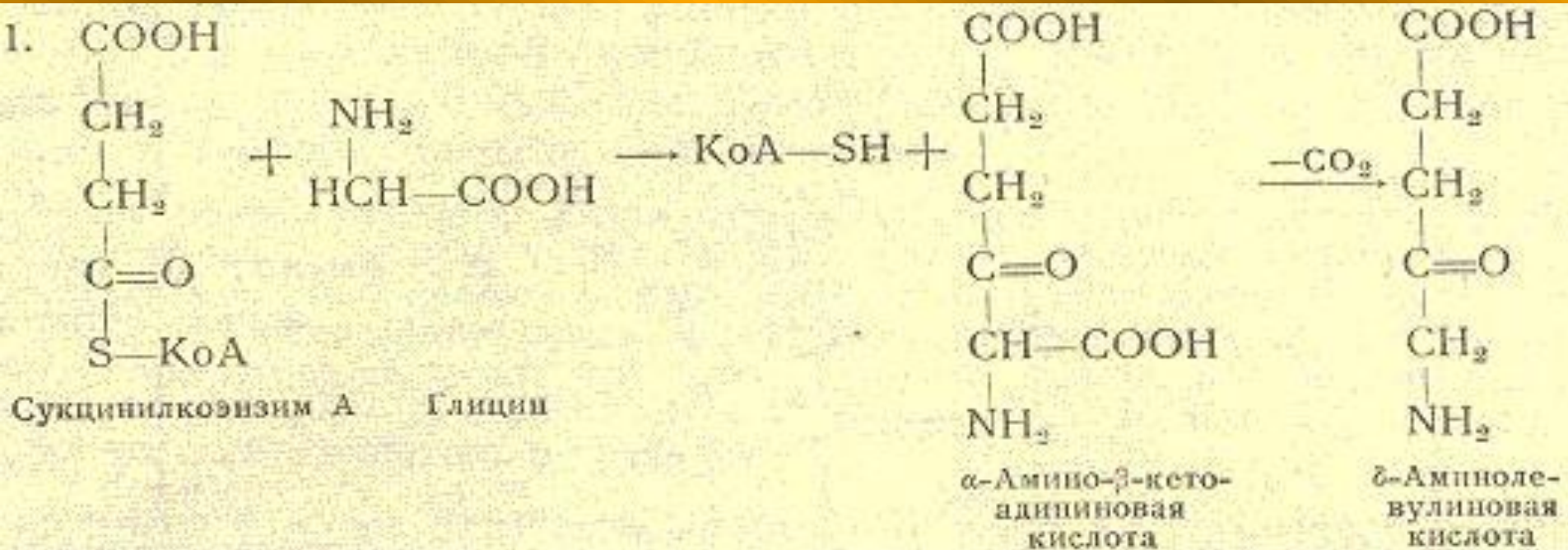


Схема биосинтеза хлорофилла. $h\nu$ — кванты света

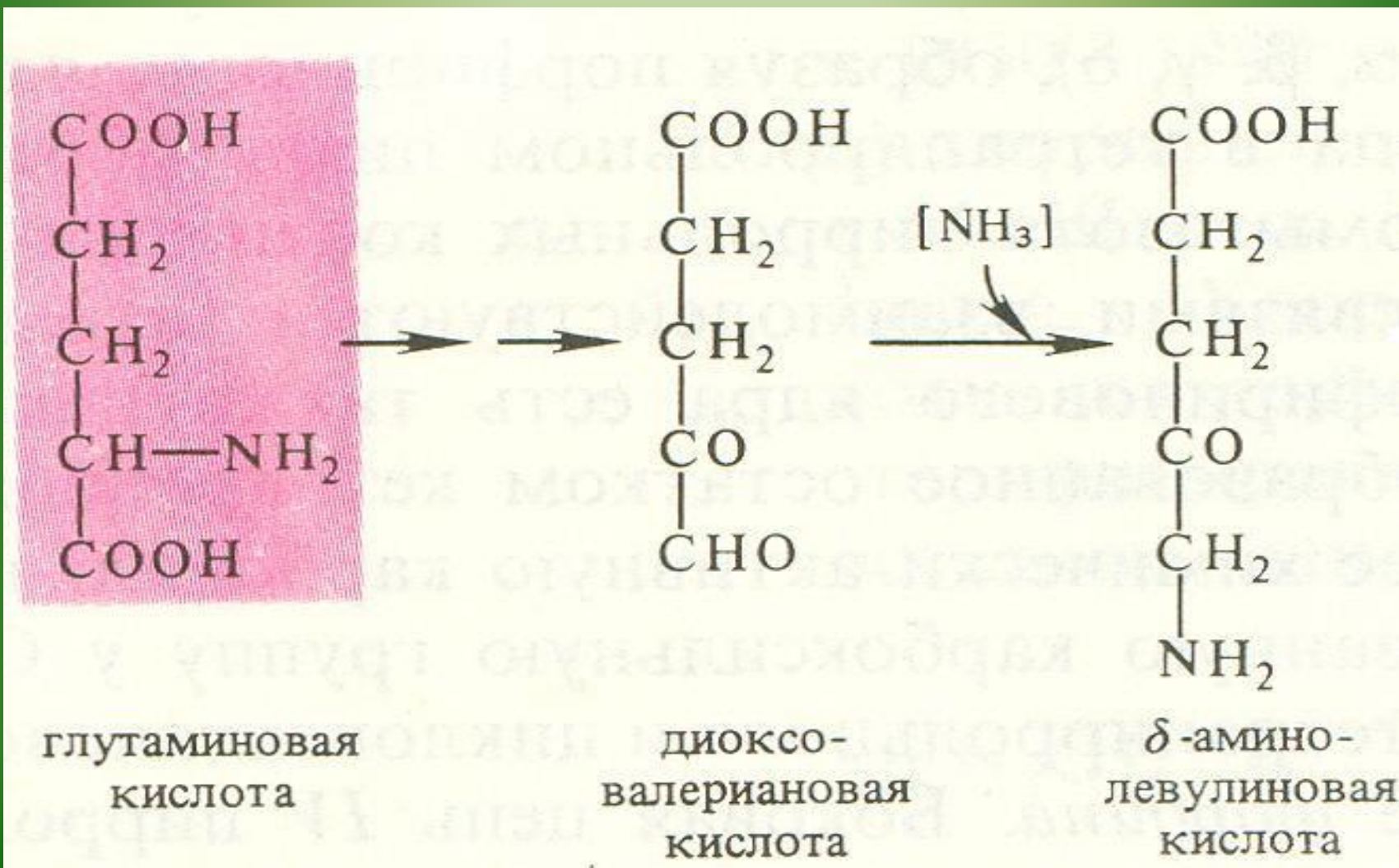
1. Биосинтез порфиринов

а) образование δ -АЛК

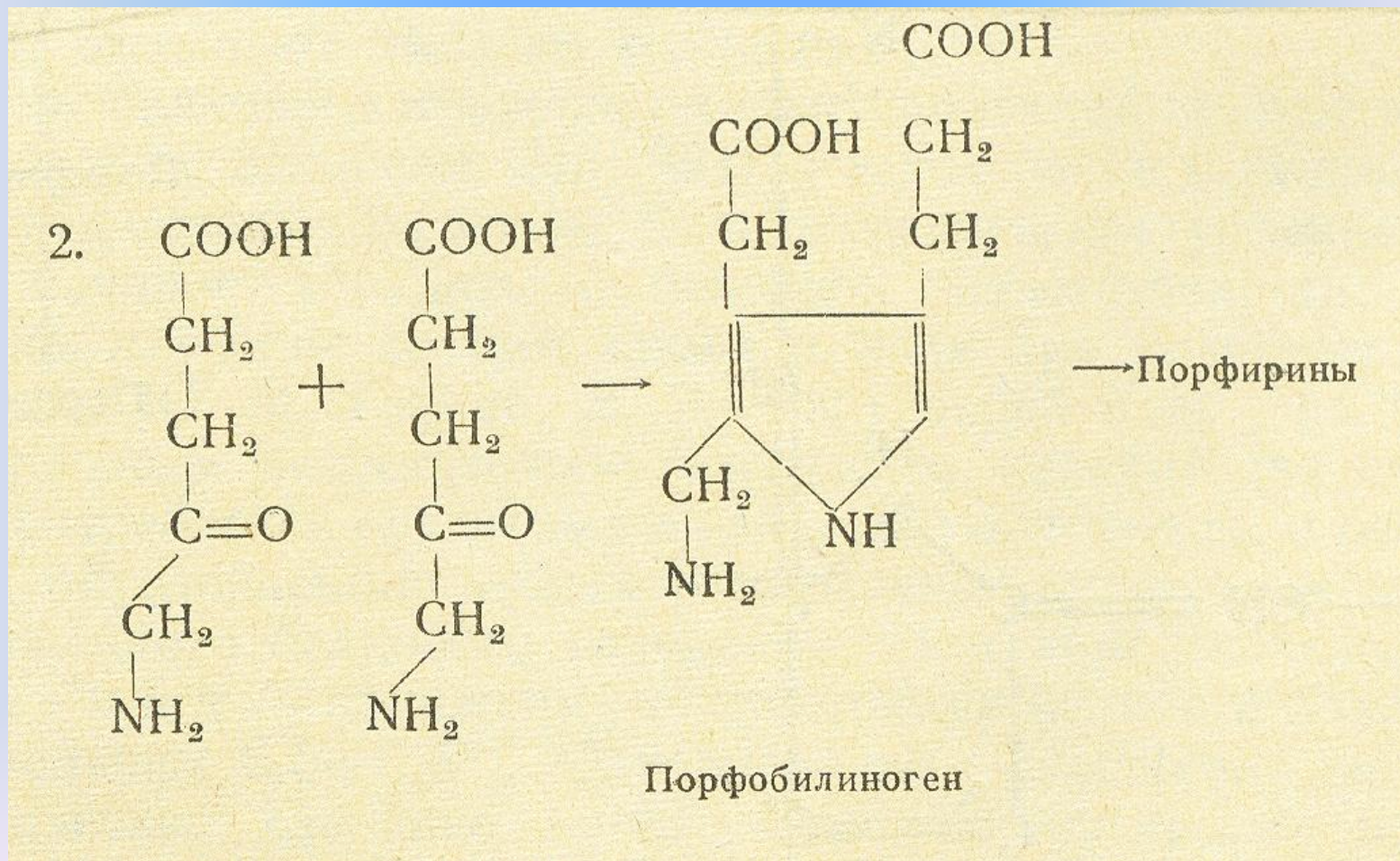


У прокариот и животных АЛК синтезируется из сукцинил-КоА и глицина в глициновом цикле янтарной кислоты (цикл Шемина)

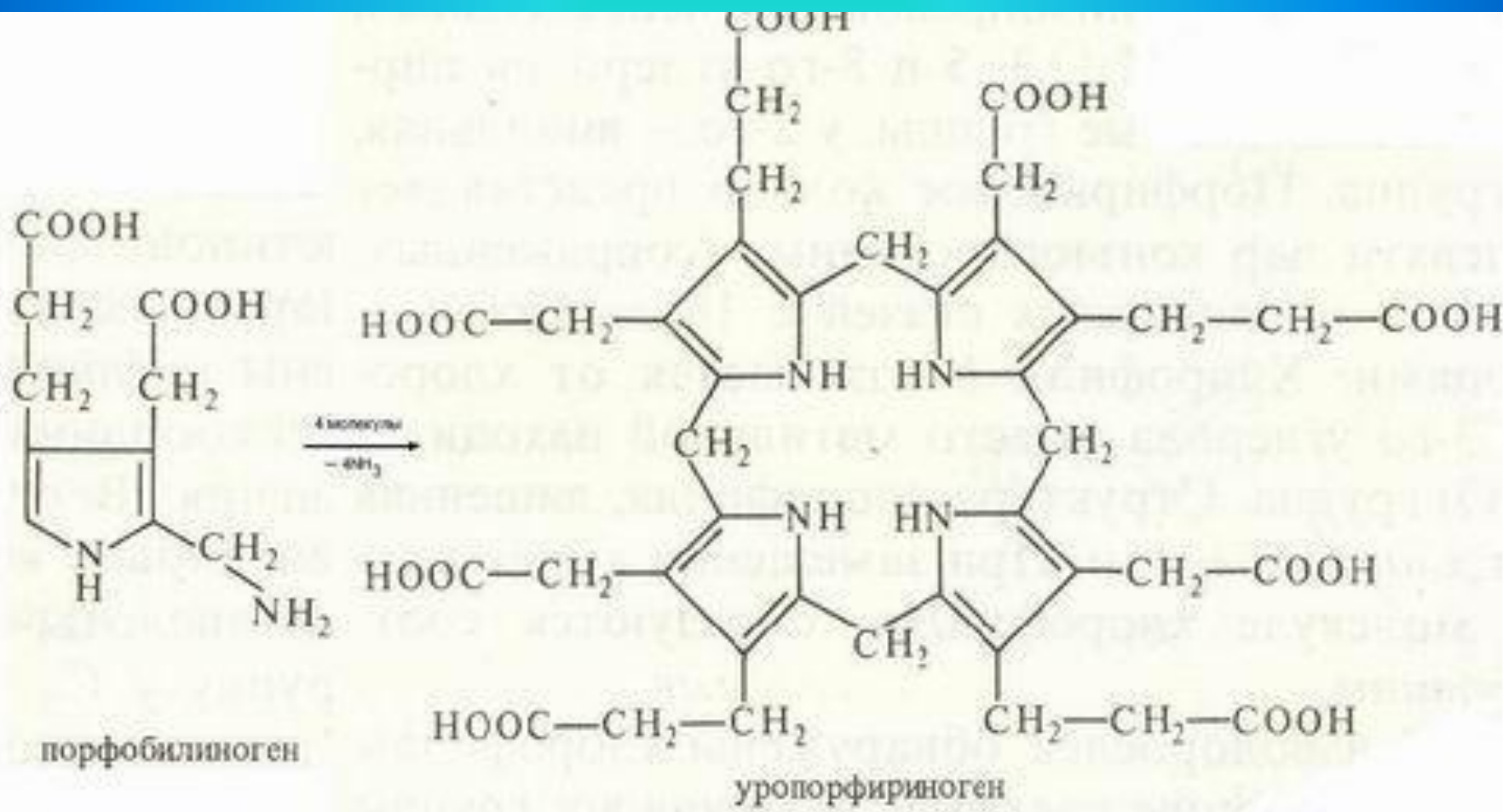
Образование АЛК у высших растений и водорослей



Образование порфобилиногена (возникновение пиррольного кольца)



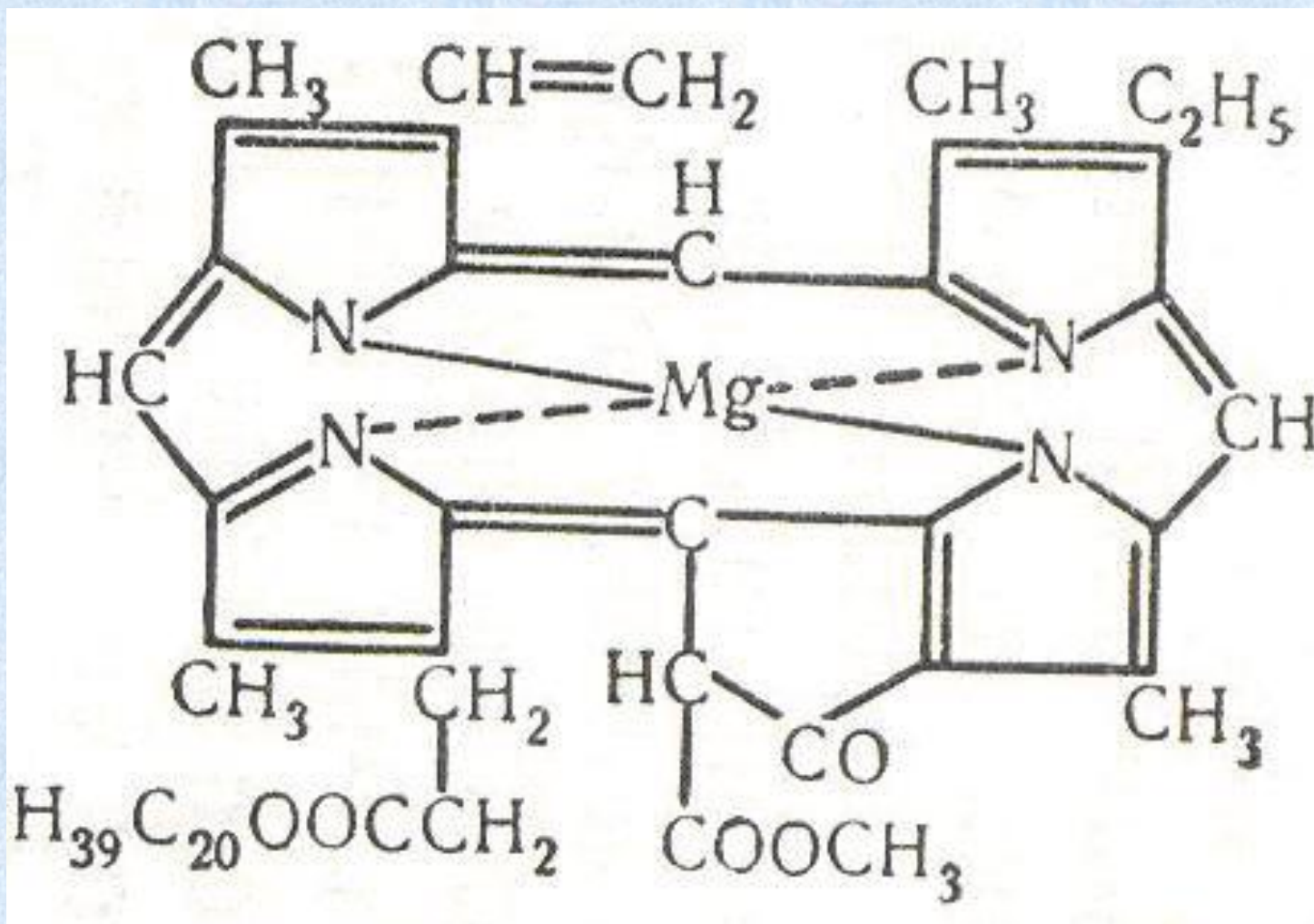
Образование уропорфирина



2. Образование металлопорфиринов



3. Биосинтез собственно хлорофилла



Протохлорофиллид

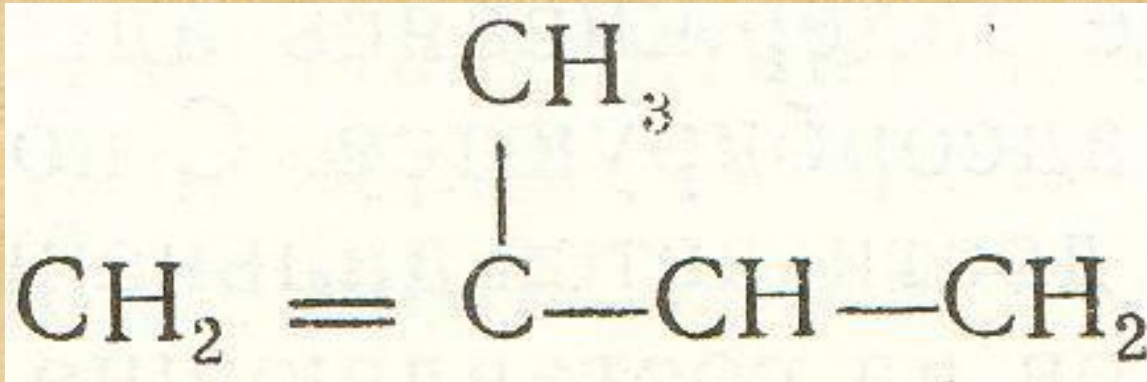
Условия образования хлорофилла:

- 1) наличие исходных веществ биосинтеза,
- 2) нормальное минеральное питание (Mg, N, Cu, Fe - активизирует ферменты),
- 3) свет,
- 4) O₂ (аэробные условия),
- 5) оптимальная температура - (оптимум действия ферментов),
- 6) развитая система тилакоидов,
- 7) наличие H₂O.

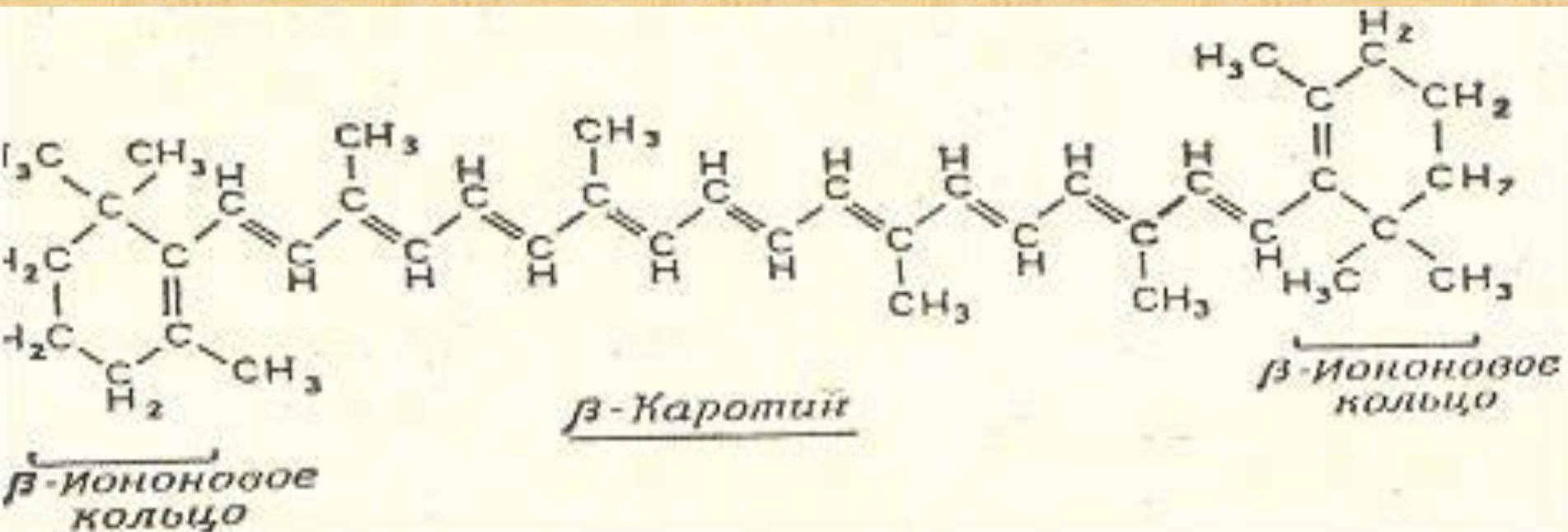
Согласно А.А.Шлыку с соавтор. (1965)

- 1) образование хлорофилла (совместно с биосинтезом каротиноидов) осуществляется в особых центрах мембраны тилакоидов;
- 2) “молодые” молекулы хлорофилла имеют повышенную лабильность, легко отрываются от мембраны, легко вступают в химические взаимодействия;
- 3) преимущественно “молодые” молекулы хлорофилла “а” являются источником биосинтеза хлорофилла в.
- 4) Молярные соотношения: $хл_a : хл_b : ксантоф. - карот. = 6 : 2 : 3 : 1$

Каротиноиды



Изопрен





каротиноиды

моноциклические

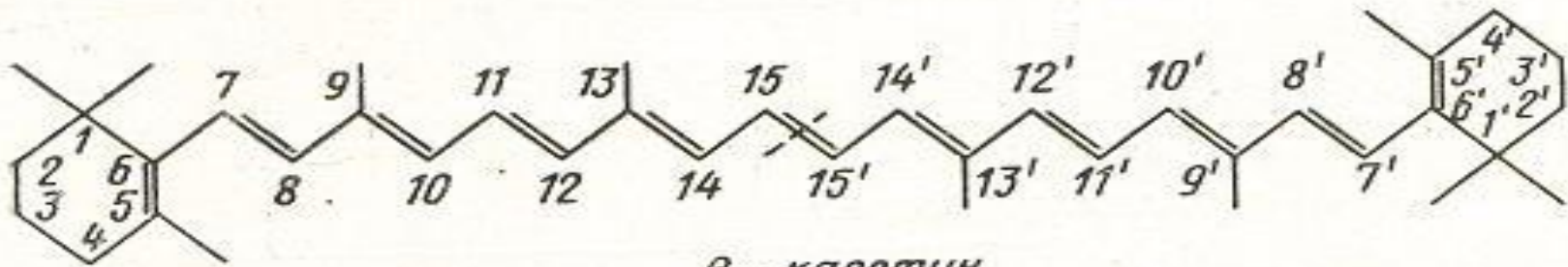
бициклические

ациклические

Выделяют 3 группы каротиноидов:

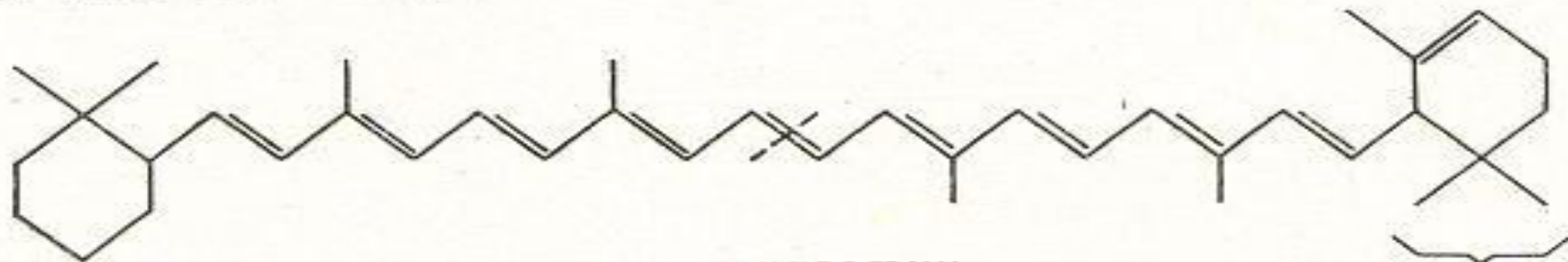
- 1) оранжево-желтые или красные каротины (ненасыщенные углеводороды - $C_{40}H_{56}$).
- 2) лимонно-желтые ксантофиллы (более окисленные - $C_{40}H_{56}O_n$, и имеют спиртовую группу, где n может быть от 1,2,3,4,6 или 8).
- 3) каротиноидные кислоты - продукты окисления каротиноидов с укороченной цепочкой и COOH -группами например, $C_{20}H_{24}O_4$ - кроцетин (2 карбоксильные группы)

Каротиноиды



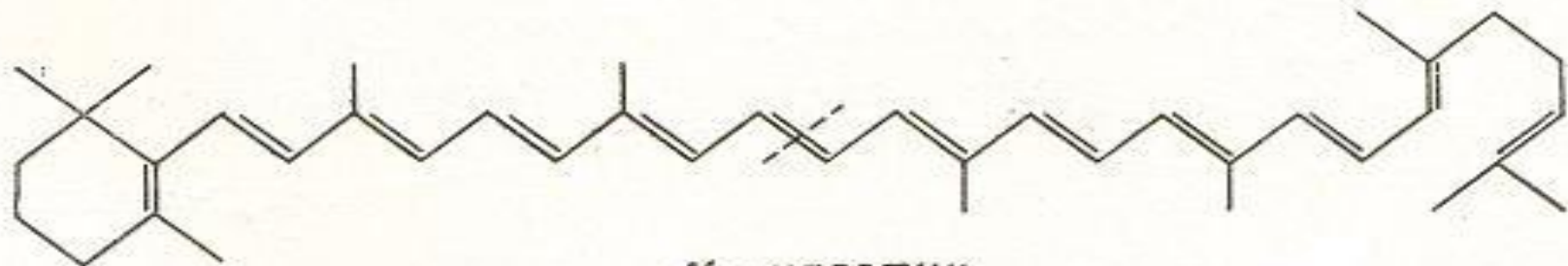
β - каротин

β-иононовое кольцо



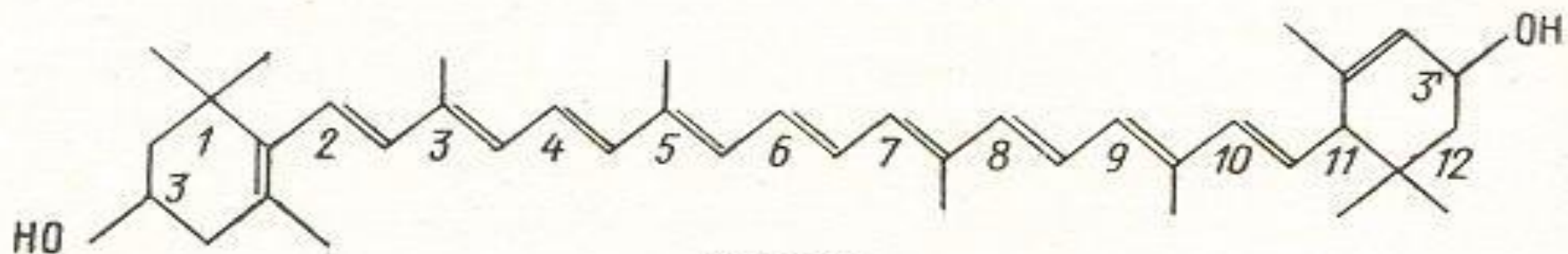
α - каротин

α-иононовое кольцо

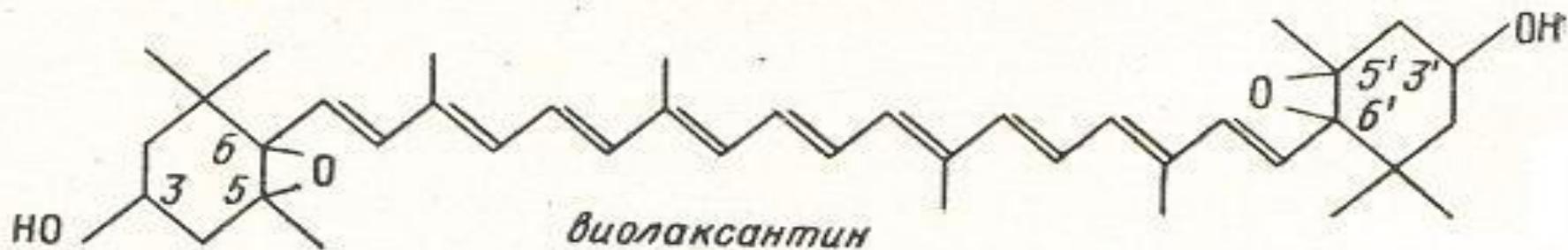


γ - каротин

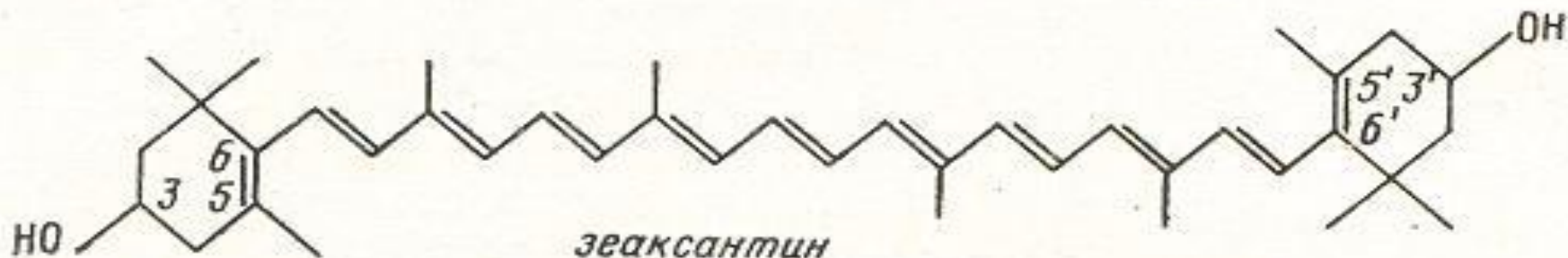
Ксантофиллы



*лютеин
(3,3'-диокси - α - каротин)*



виолаксантин



зеаксантин

Физические свойства каротиноидов:

- Ксантофиллы и каротины растворяются в хлороформе, бензоле, ацетоне. Каротины - хорошо растворяются в петролейном эфире, диэтиловом эфире, почти не растворяются в метаноле, этаноле. Ксантофиллы - хорошо растворяются в спиртах, значительно хуже в петролейном эфире.
- Суммарный максимум поглощения каротиноидов - 440нм (синяя часть спектра и часть желто-зеленого - от 400 до 480-500нм).

Функции каротиноидов:

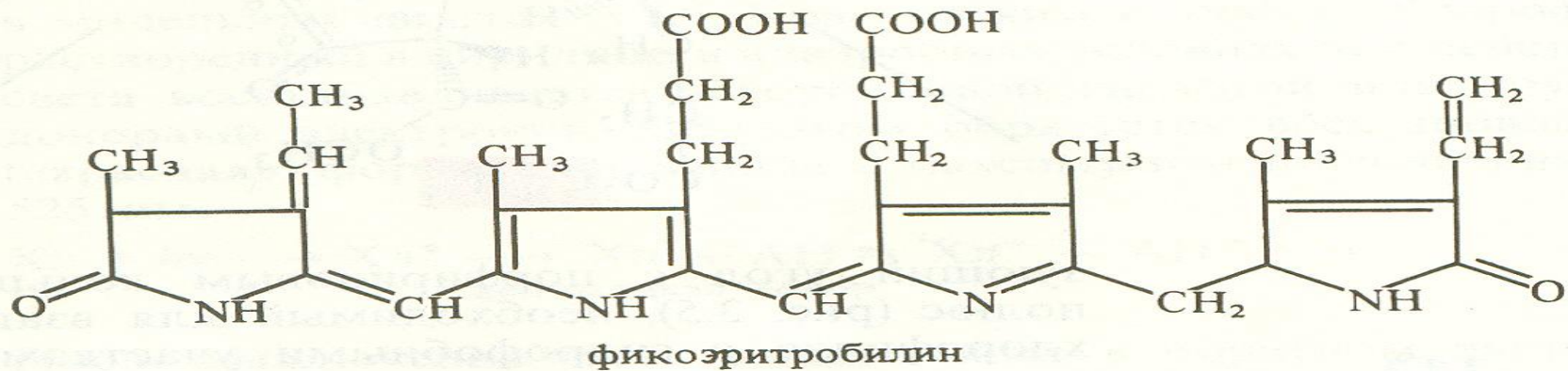
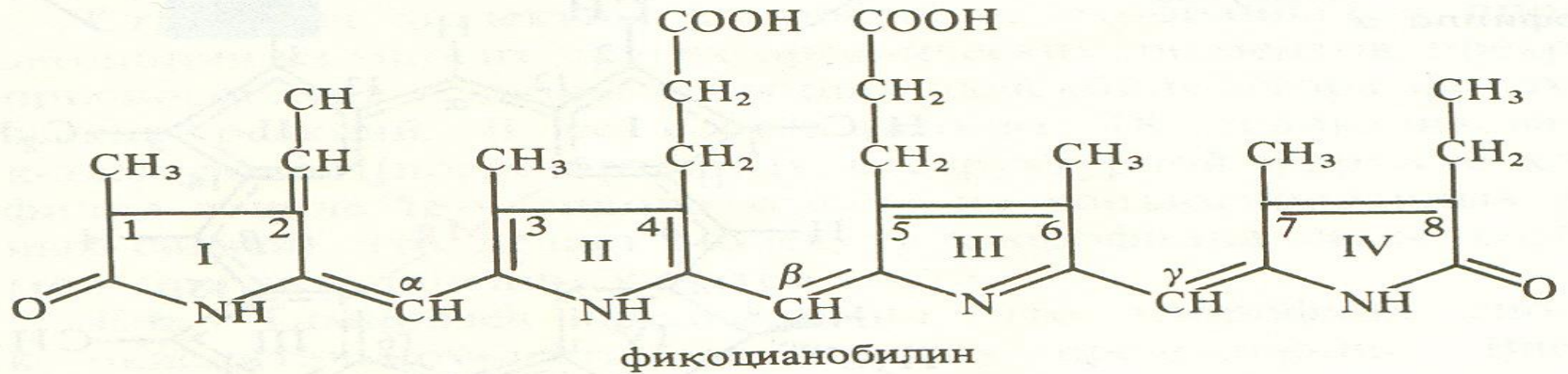
- 1) участвуют в поглощении света и передают энергию возбуждения на хлорофилл, т.е. выполняют вспомогательную роль в фотосинтезе, расширяя область действия фотосинтеза (**Антенная**);
- 2) принимают участие в защите от фотоокисления молекул, в обезвреживании синглетного кислорода, (протекторная или защитная функция).
- 3) участвуют в кислородном обмене при фотосинтезе.
- Примером может служить - виолаксантиновый цикл.
- 4) являются компонентами биосинтеза молекул хлорофилла, в частности - фитола и др.
- 5) каротиноиды играют важную роль в прорастании пыльцы, оплодотворении.

ВИОЛАКСАНТИНОВЫЙ ЦИКЛ:



•Сиферман и Ямомото

Фикобилины



- 1) фикоэритрины – белки красного цвета с максимумом поглощения 500-565 нм.
- 2) фикоцианины – сине-голубые, от 585 до 630 нм.
- 3) аллофикоцианины – синего цвета, от 585 до 650 нм.

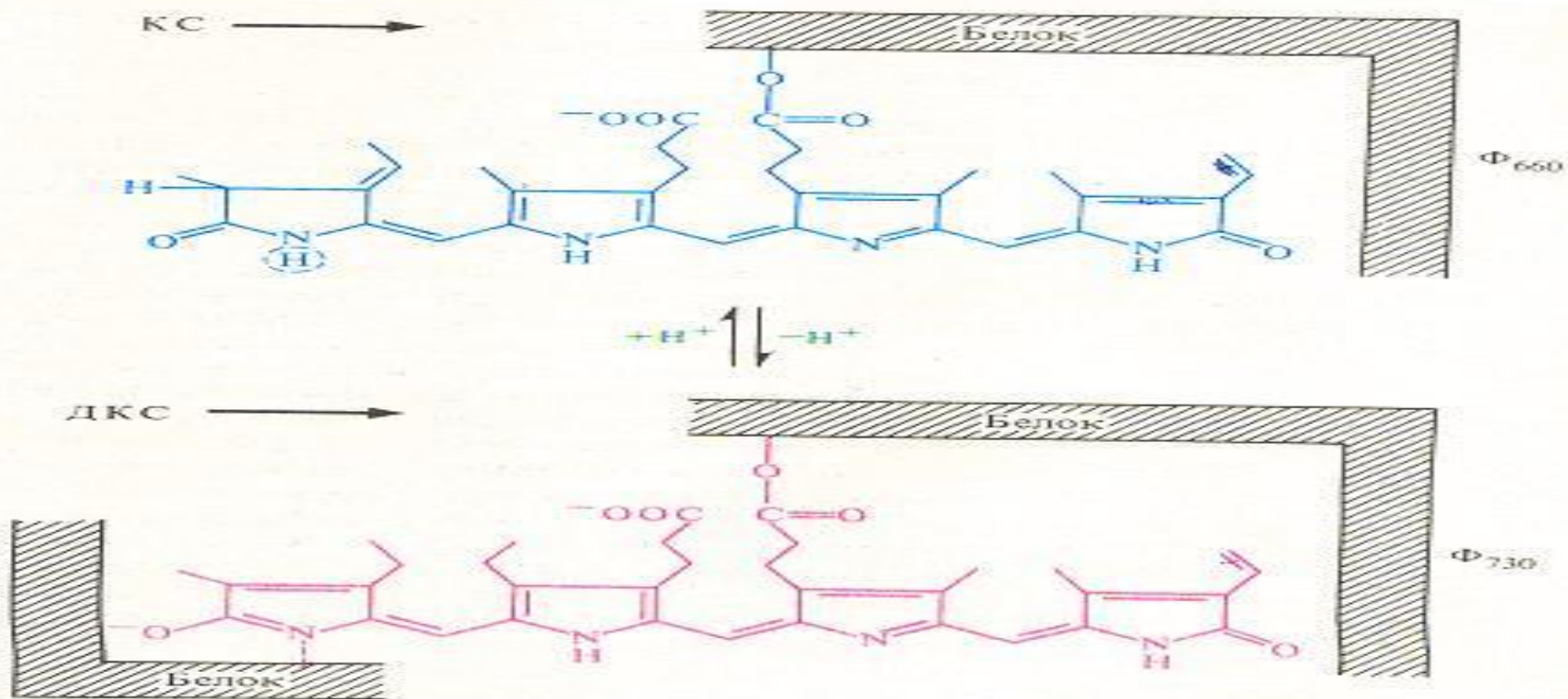
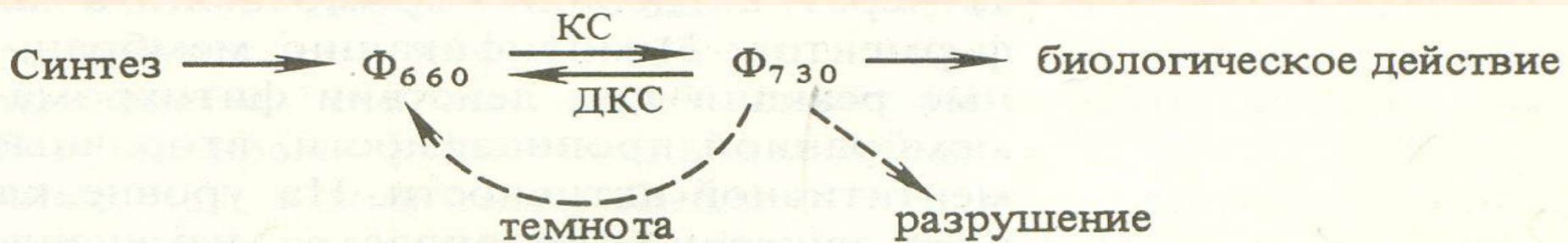
Фикоцианины и фикоэритрины встречаются в организмах в различных соотношениях. При изменении условий освещения всегда образуются преимущественно те пигменты, которые лучше всего будут использовать соответствующий спектр - **хроматическая адаптация.**

- *Функции:*
- 1) охраняют хлорофилл от выцветания, разрушения,
- 2) сборщики квантов света, передают их на длинноволновой хлорофилл, в реакционный центр.

Фитохром

- сине-зеленый фотохромный пигмент, который контролирует большое число разнообразных метаболических процессов и различные стадии развития организмов.

Фитохром



Функции фитохрома

- 1) рецепция света растениями осуществляется с участием нескольких фоторецепторных систем, которые не связаны с фотосинтезом - фитохромная система, система синего (УФ-А) и ультрафиолетового (УФ-Б) света. Множество фотоморфогенетических эффектов - результат кооперации этих систем клетки. Основной из них является фитохромная.
- Поглощенная фитохромом энергия трансформируется в морфогенетический ответ - ингибирует рост стебля, раскрытие семядолей и т.д., осуществляется дифференциация эпидермиса и устьиц и т.д., движение листа, инициирование цветения и т.д.
- 2) на молекулярном уровне под контролем фитохрома находится регуляция транскрипции ряда генов:
 - а) самого фитохрома,
 - б) малой субъединицы РБФ- карбоксилазы-оксигеназы,
 - в) НАДФ·Н - протохлорофиллидоксиоредуктазы,
 - г) белка светособирающего белкового комплекса,
 - д) системы, ответственной за образование АЛК в ответ на освещение и др., таким образом участвуя косвенно в фотосинтезе



Гипотезы о механизме действия фитохрома

- 1. Фитохром является ферментом, который активен в дальней красной форме (Воскресенская, 1965, Hendricks, 1964) и проявляет свое действие на пересечении метаболических путей в растительной клетке.
- 2. Действие фитохрома осуществляется через его контроль экспрессии генов (Mohr, 1966). Здесь, также есть вопросы: действует ли фитохром на гены непосредственно или через медиаторы.
- 3. Основывается на изменении свойств мембран под действием фитохрома (Hendricks, Borthwick, 1967). Красный свет изменял потенциал мембран, заряд, барьерные функции.



Ученые, которые изучали и изучают фитохром:

- Курсанов А.Л., Чайлахян Х.Х., Ничипорович А.А., Годнев Т.Н., Шлык А.А., Волоотовский И.Д.

Криптохром

- пигменты синего света - криптохромы (крипто - в подземных органах). Максимум поглощения - 300-360нм - УФ, 400-490нм - синяя область.
- **Функции:**
 - 1) фотоморфогенез (вместе с фитохромом.)
 - 2) усиливает синтез НК, белка,
 - 3) усиливает движение хлоропластов и цитоплазмы,
 - 4) ускоряет открытие устьичной щели,
 - 5) фототропические изгибы,
 - 6) усиливает синтез большой субъединицы РБФ – карбоксилазы-оксигеназы.