

ПИГМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ФОТОСИНТЕЗИРУЮ ЩИХ ОРГАНИЗМОВ



Лекция 5


ПИГМЕНТЫ

- Участвуют в осуществлении трех ведущих стадий фотосинтеза.
- 1. Они ответственны за поглощение энергии света на фотофизической стадии
- 2. осуществляют преобразование энергии в фотохимических реакциях фотосинтеза
- 3. являются важнейшими компонентами электрон-транспортной цепи

Пигментные системы как первичные фоторецепторы

- Источником энергии в фотосинтезе служит электромагнитное излучение видимой области спектра в интервале длин волн 400-800 нм с энергией 1-3 эВ, так называемая «фотосинтетически активная радиация» (ФАР).
- Длинноволновое (инфракрасное) излучение несет меньшее количество энергии (0,01-0,1 эВ), которое способно вызывать только изменение уровней вращательной и колебательной энергии.
- Коротковолновое излучение (дальний ультрафиолет, лучи Рентгена), обладают слишком большой энергией (5-10 эВ), необратимо повреждают биологические структуры.


- 
- От всего количества квантов попадающих на Землю, видимая область составляет 52%, инфракрасная – 41%, ультрафиолетовое излучение - 7%. Большая часть ультрафиолетовых лучей не достигает поверхности Земли из-за экранирующего действия озонового слоя, эффективно поглощающего лучи в области ниже 300 нм. Инфракрасное излучение Солнца поглощается водяными парами атмосферы в области 900-1000 нм и за 1200 нм.
- 

- 
- Кривая распределения энергии в солнечном спектре имеет максимум 680 нм, совпадающий с максимумом поглощения хлорофилла. Именно с этой энергией связано изменение электронной энергии в молекуле пигмента или ее окислительно-восстановительные превращения, которые обратимы и позволяют использовать поглощаемую энергию в реакциях фотосинтеза.

Энергия ФАР вызывает 2 типа

изменений

- В молекулярной структуре пигмента – первичного фоторецептора
- 1. молекула переходит в возбужденное состояние, а поглощенная энергия запасается в виде энергии электронного возбуждения; переход одного из внешних электронов на более удаленную от ядра орбиту с более высоким уровнем энергии увеличивает электронную энергию системы.
- 2. В определенных условиях возбужденная молекула пигмента может отдать электрон акцептору, что приводит к химическому изменению пигмента – фотоокислению.
- Оба изменения электронной структуры молекулы пигмента обратимы.

- 
- Для более полного поглощения энергии видимой области спектра у фототрофных организмов в процессе эволюции сформировалась мощная система фоторецепторов, поглощающих практически весь доступный диапазон энергий, которые могут быть использованы в фотосинтезе.


Две группы фоторецепторов

- **Тетрапирролы** – образуют циклическую структуру **хлорофилла** (магнийпорфирины), а также открытую тетрапиррольную структуру **фикобилинов**.
- **Полиизопреноиды**, составляют структурную основу **каротиноидов**.
- В каждой группе пигментов путем модификации основной структуры образуется несколько структур с разными спектрами поглощения. (10 форм хлорофилла, 600 каротиноидов). Одна и та же хим. структура в живом листе в комплексе с белками и липидами образует целую серию «нативных» форм.

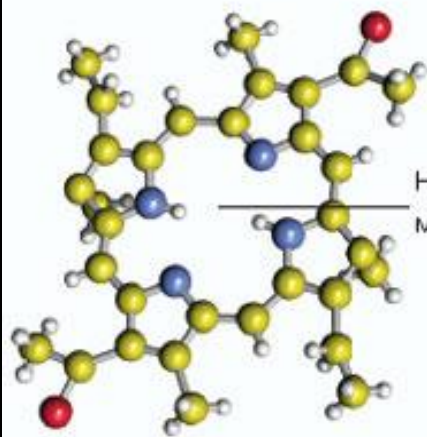
ХЛОРОФИЛЛЫ

Только две структуры - хлорофилл а и бакрериохлорофилл а способны осуществлять процесс преобразования энергии , все остальные пигменты участвуют в процессах поглощения и миграции энергии.

Структура молекулы хлорофилла прекрасно приспособлена для выполнения трех основных функций в фотосинтезе – поглощения, запасания и преобразования энергии.

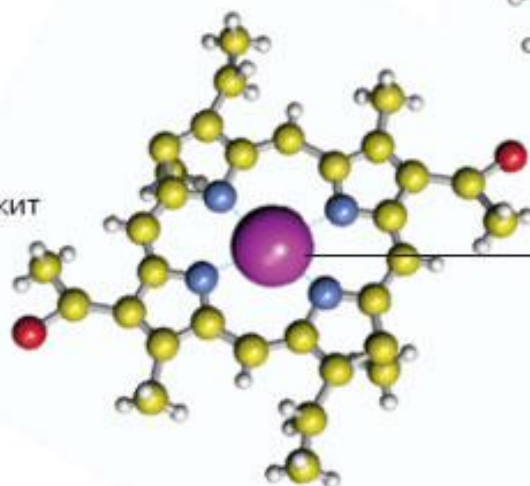
- 
- Каркас молекулы Mg-порфирина образует тетрапиррольная структура порфирина с четырьмя пиррольными кольцами, соединенными метиновыми мостиками. Структурная единица порфирина – пиррольное кольцо, состоящее из 4 атомов углерода и атома азота, - является хромофором, способным поглощать энергию инфракрасной области спектра. Замыкание 4 пиррольных колец в тетрапиррольную структуру порфирина, химически более устойчивую, имело решающее значение в эволюции хлорофилла.

Copyright © В МИРЕ НАУКИ



Не содержит металл

ПОРФИРИНОВОЕ КОЛЬЦО



Железо

ГЕМ



Конечная связь хлорофилла

ХЛОРОФИЛЛ

Магний

Порфириновый моноцикл

- Имеет определенный спектр поглощения в зеленой области (порфирины красного цвета)
- Проявляет активную красную флуоресценцию, характерную для фотохимической активности порфиринов
- является хелатообразователем, способным включать Mg, что позволяет осуществлять реакции идущие с запасанием энергии
- Обладает способностью к обратимым окислительно-восстановительным превращениям – фотовосстановлению (акцептор электронов) и фотоокислению (электрон-донорная функция).

Свойства полярности

- В процессе эволюции пигментов изменяется:
- Формируются порфирины, различающиеся по числу СООН-групп от уропорфина (8СООН) и капропорфина (4СООН) до протопорфина, содержащего всего лишь 2 СООН группы.
- Появляется гидрофобный радикал – **фитол**
- Возникновение менее полярных, более гидрофобных порфиринов обеспечило возможность включения их в мембранные структуры и образования пигмент-белковых комплексов с более длинноволновыми λ_{max} поглощения, а также определенную ориентацию пигментов, необходимую для активных процессов поглощения и миграции электронов.

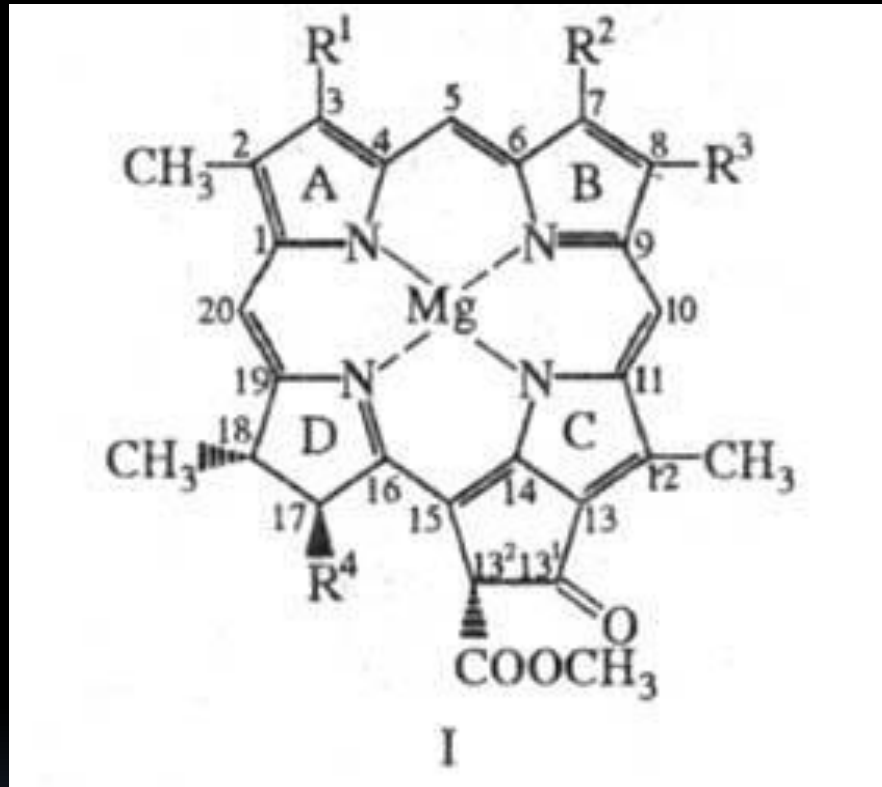
Известно 10 модификаций хлорофилла и бактериохлорофилла.

- Хлорофилл а Все аэробные организмы от 662(90) - 410(76)
- Хлорофилл b Зеленые растения, водоросли от 644(56) до 430(57)
- Хлорофилл с1 бурые водоросли от 628(1,0)* до 444(9,9)
- Хлорофилл с2 Бурые водоросли 629(1,0)*, 582(1,2), 448(14,1)
- Хлорофилл с3 Бурые водоросли 626(1,0)*, 585(3,8), 451(32,1)
- Хлорофилл d Хлорелла 686 нм.

- Бактериохлорофилл а Пурпурные бактерии от 773(91) до 358(73)
- Бактериохлорофилл b Пурпурные бактерии от 794(100) до 368(81)
- Бактериохлорофилл g Азотфиксирующие бактерии от 763(1,0)* до 408(2,0)
- Бактериохлорофилл с Зеленые и бурые бактерии от 668(64) до 356(56)
- Бактериохлорофилл d Зеленые и бурые бактерии от 654(61) до 330(45)
- Бактериохлорофилл e Зеленые и бурые бактерии от 647(34) до 337(48)

- * В скобках даны интенсивности, выраженные относительно пика в красной области, принятого за единицу.

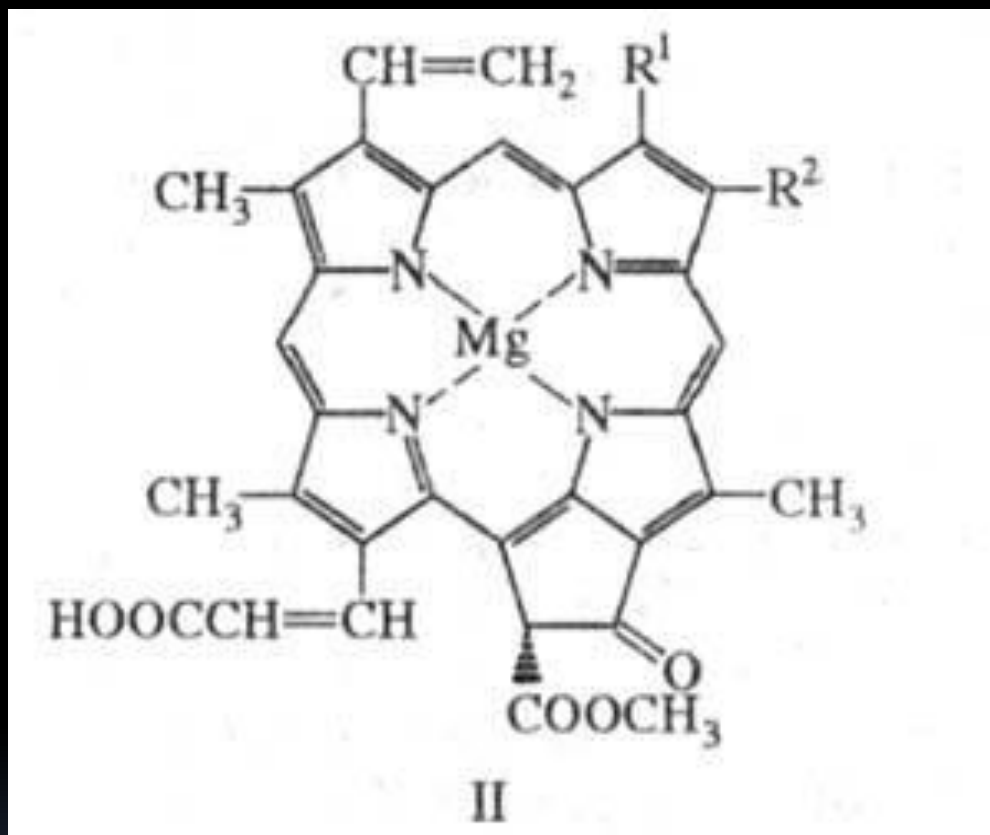
Структура хлорофиллов



Хлорофилл *a*: R¹ = CH—CH₂, R² = CH₃, R³ = C₂H₅, R⁴ = CH₂CH₂C(O)Y
Хлорофилл *b*: R¹ = CH=CH₂, R² = CHO, R³ = C₂H₅, R⁴ = CH₂CH₂C(O)Y
Хлорофилл *d*: R¹ = CHO, R² = CH₃, R³ = C₂H₅, R⁴ = CH₂CH₂C(O)Y

- **Хлорофилл а** – универсальный пигмент высших растений и водорослей. У некоторых водорослей (синезеленые, нек. красные) он представляет единственную форму хлорофилла.
- **Хлорофилл b** – дополнительный пигмент высших растений и водорослей. Впервые он появляется у эвгленовых водорослей, заменяя фикобелины. Пигмент отличается от хлорофилла а наличием альдегидной группы вместо метильной во втором пиррольном кольце
- **Хлорофилл с** – выделен из бурых и диатомовых водорослей, у которых он выполняет функцию дополнительного пигмента, подобно хлорофиллу b у высших растений. Он представляет смесь двух компонентов – **с1** и **с2**, но основным пигментом водорослей является **хлорофилл с2**.
- **Хлорофилл d** – присутствует в красных водорослях *Rhodophyta* вместе с хлорофиллом а. Мах поглощения в красной области спектра.
- **Хлорофилл e** – обнаружен у одного вида Xanthophyceae. Химическая структура не описана.

Хлорофилл с



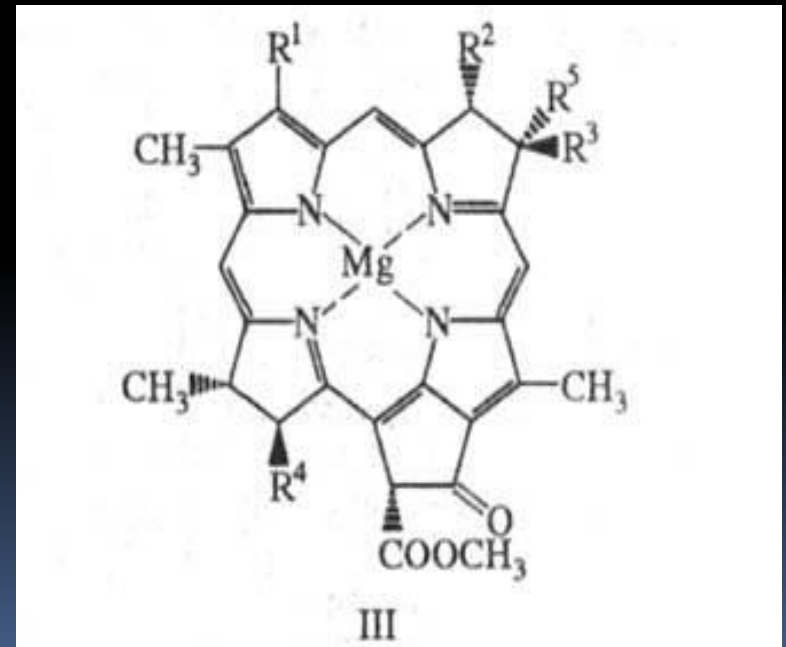
Хлорофилл c_1 : $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$
Хлорофилл c_2 : $R^1 = CH_3$, $R^2 = CH=CH_2$
Хлорофилл c_3 : $R^1 = COOCH_3$, $R^2 = CH=CH_2$

Бактериохлорофиллы

- Пигменты фотосинтезирующих бактерий
- Имеют более высокую степень восстановленности по сравнению с хлорофиллом *a* и относятся к системе тетрагидропорфирина
- Значительно отличаются по структуре от других хлорофиллов
- Не имеют карбоксильной группы

При C₁₀, вместо **фитола** этерифицированы спиртом **фарнезолом**

Бактериохлорофилл *a*: R¹ = COCH₃, R² = CH₃, R³ = C₂H₅, R⁴ = CH₂CH₂C(O)Y, R⁵ = H
Бактериохлорофилл *b*: R¹ = COCH₃, R² = CH₃, R³ + R⁵ = (=CHCH₃), R⁴ = CH₂CH₂C(O)Y
Бактериохлорофилл *g*: R¹ = CH = CH₂, R² = CH₃, R³ + R⁵ = (=CHCH₃), R⁴ = CH₂CH₂C(O)Y



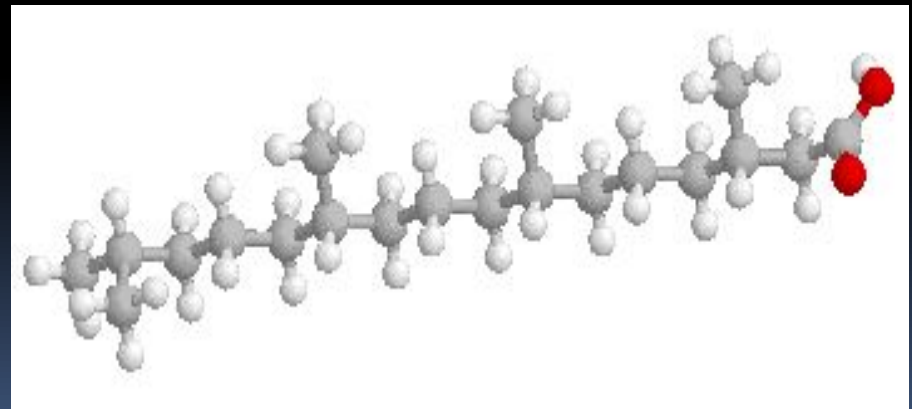
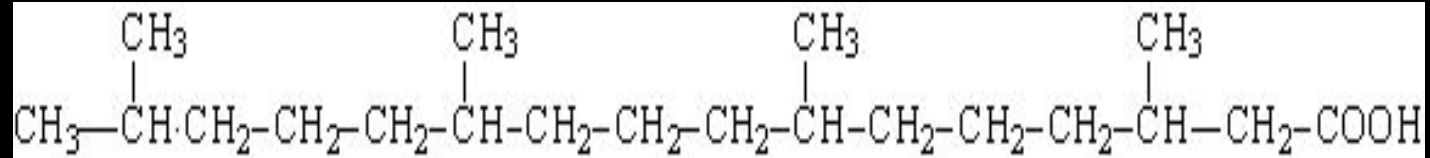
протохлорофилл

- Служит предшественником хлорофиллов. Двойная связь 7+8 в IV пирольном кольце не гидрирована, восстановление ее осуществляется у большинства высших растений фотохимическим путем на заключительных стадиях биосинтеза хлорофилла.

- Все рассмотренные выше модификации затрагивают лишь боковые группы; центральная часть молекулы остается неизменной и повторяется у всех представителей магний-порфиринов. К числу общих элементов структуры относятся:
 - 1) циклическая 18-членная система сопряженных связей;
 - 2) центральный атом магния
 - 3) циклопентанное кольцо
 - 4) фитол (у бактериохлорофиллов с и d – фарнезол)

фитол

- Ненасыщенная полиизопреноидная цепь, состоящая из 20 углеродных атомов (спирт фитол – $C_{20}H_{39}OH$) и является гидрофобным радикалом молекулы хлорофилла. Взаимодействует с липидной фазой мембран и гидрофобными зонами белка.



фикобелины

- Фикоэритрин, фикоцианин и аллофикоцианин – входят в состав пигментных систем цианобактерий и красных водорослей, где вместе с *хлорофиллом а* выполняют функции фоторецепторов в фотосинтезе.
- Они представляют собой группу тетрапиррольных пигментов с открытой цепью. Не содержат металла, отдельные пиррольные ядра соединены метиновыми (-CН=) и метиленовыми (-СН₂-) мостиками.

СВОЙСТВА

- Входят в состав фикобилипротеидов. Для них характерна яркая флуоресценция. Основной пигмент данной группы:
- **фикоцианин** (синего цвета) – комплекс фикацианобилина с белком (226 кД), 630 нм
- **фикоэритрин** (красного цвета)- комплекс фикоэритрина с белкам (273 кД), оранжевая фл-ция, мах. 575нм
- **аллофикоцианин** – синий пигмент, состоящий из 3 субъединиц (134 кД), красная фл-ция, мах. 660 нм
- Простетическая группа пигментов ковалентно связана с белком (разрывается только при нагревании с HCl). При денатурации простетическая группа теряет способность флуоресцировать.

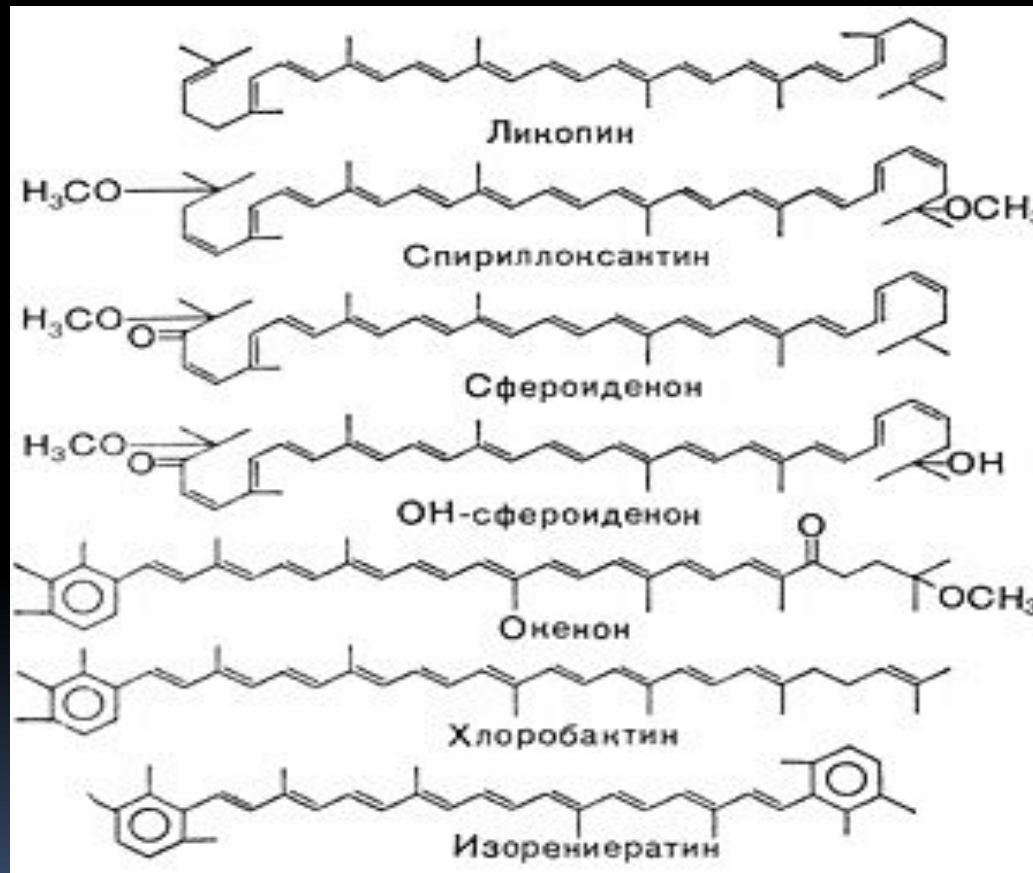
локализация

- В клетках водорослей они находятся в спец. гранулах – **фикобилисомах**, расположенных на поверхности мембран. Пигменты в грануле образуют последовательный ряд функционально связанных пигментных комплексов. На поверхности фикобилисом расположены коротковолновые пигменты, ближе к мембране - пигменты с более длинноволновым максимумом, что позволяет с высокой скоростью осуществлять миграцию энергии, поглощаемой фикобелинами, на *хлорофилл а*, локализованный в мембране (до 90% энергии)

КАРОТИНОИДЫ

- Полиеновые углеводороды красного, желтого и оранжевого цветов, производные изопрена – $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ состоящие из 40 атомов углерода, у большинства каротиноидов, на обоих концах цепи находятся ионовые кольца. Центральная часть молекулы, состоящая из 18 атомов углерода, представляет собой систему сопряженных двойных связей, образуя основную хроморорную группу молекулы пигмента.
- Они присутствуют во всех хлоропластах, также входят в состав хромопластов в составе пигмент-белковых комплексов в связи с белками и в липофильной фазе мембран тилакоидов.

Структурные формулы некоторых каротиноидов фототрофных бактерий.



Спектр поглощения

каротиноидов

- Зависит от энергетического состояния мембран и закономерно изменяется при энергизации мембран – «каротиноидный сдвиг» – при освещении хлоропластов и энергизации мембран быстро изменяется макс. поглощения каротиноидов 480→515 нм, индуцированный электрическим полем.

Каротиноиды делятся на 2 группы:

- Каротины ($C_{40}H_{56}$) - углеводороды (тетратерпены).

У высших растений известно 2 каротина – α -каротин и β -каротин

Ксантофилы ($C_{40}H_{56}O_2$ и $C_{40}H_{56}O_4$) – содержат дополнительные гидроксигруппы. У высших растений известно 4 ксантофила (лютеин, виолаксантин, зеатин и антероксантин).

Жирорастворимые пигменты хорошо растворимы в полярных (спирт, ацетон, этиловый эфир) и неполярных растворителях (бензин, петролейный эфир).

Функции каротиноидов

- **Антенная** - дополнительные пигменты в процессе поглощения солнечной энергии
- **Защитная** – тушители триплетного хлорофилла и синглетного кислорода
- **Фотопротекторная** – предохраняют реакционный центр от мощных потоков энергии при высоких интенсивностях света и стабилизируют липидную тилакоидных мембран от переокисления.

ФОТОСИНТЕЗ

- процесс образования органических веществ из углекислого газа и воды на свету при участии фотосинтетических пигментов. В современной физиологии растений под фотосинтезом чаще понимается фотоавтотрофная функция — совокупность процессов поглощения, превращения и использования энергии квантов света в различных эндоргонических реакциях, в том числе превращения углекислого газа в органические вещества.

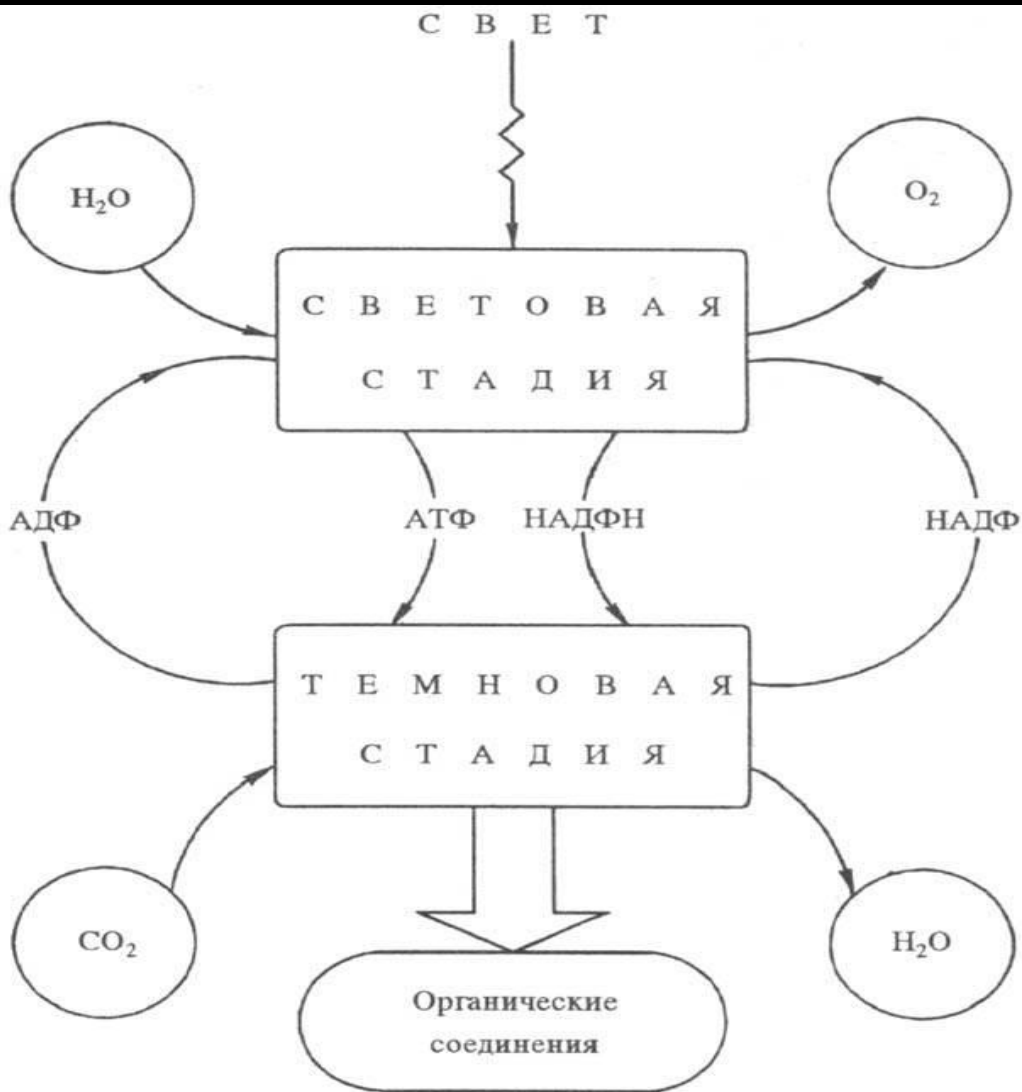


Рис. 1. Схема световой и темновой стадий фотосинтеза; АТФ и АДФ – соотв. аденозинтри- и аденозиндифосфат; НАДФ и НАДФН – соотв. окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата.

- Фотосинтез пространственно и во времени разделяется на два процесса: световую стадию **ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ** и темновую стадию **ВОССТАНОВЛЕНИЯ** CO_2 . Обе эти стадии осуществляются у высших растений и водорослей в специализированных органеллах **клетки - хлоропластах**

- В настоящее время установлено, что фотосинтез протекает в две стадии: световую и темновую.
- Световая стадия - это процесс использования света для расщепления воды; при этом выделяется кислород и образуются богатые энергией соединения.
- Темновая стадия включает группу реакций, в которых используются высокоэнергетические продукты световой стадии для восстановления CO_2 до простого сахара, т.е. для ассимиляции углерода. Поэтому темновую стадию называют также стадией синтеза.

Световая фаза фотосинтеза

- Световая стадия инициируется поглощением кванта света пигментами, организованными в специализированные светособирающие комплексы. Среди пигментов преобладает хлорофилл а. К вспомогательным пигментам относятся хлорофилл b, каротиноиды и др. Наличие светособирающей структуры из нескольких сотен или десятков молекул пигментов на каждый фотохимически активный (реакционный) центр на 2-3 порядка увеличивает захват излучения и обеспечивает возможность фотосинтеза при слабом освещении.
- Часть вспомогательных пигментов, спектрально наиболее близких к фотохимически активному хлорофиллу, непосредственно окружает каждый из реакционных центров, образуя так называемые антенны.

2 группы фотосинтетических пигментов

- Пигменты сборщики (большинство пигментов) - поглощают свет и передают поглощенную энергию квантов пигменту-ловушке.
- Пигмент –ловушка - это пигмент , который, получив энергию, может потерять электрон. Особые формы хлорофилла а, обозначаются P700 (P700) и P680 (P680).
- Пигменты –сборщики передают поглощенную энергию пигменту-ловушке с помощью резонанса.

Пигментные системы (ПС) растений

- Пигменты работают не изолированно друг от друга, а образуют 2 фотосистемы:
- В состав ПС-I входят: пигменты-сборщики хлорофиллы а и b (по 200 молекул), каротин (50 молекул) и 1 молекула пигмента-ловушки P700
- В состав ПС-II входят пигменты-сборщики хлорофиллы а и b (по 200 молекул), ксантофиллы (50 молекул) и 1 молекула пигмента-ловушки P680




▪ Каротин → хлорофилл а → P700

▪ Ксантофилл → хлорофилл b →

▪ → хлорофилл а → P680



Световая фаза фотосинтеза

- При переходе электрона на более высокий энергетический уровень (транспорт электронов) молекулы P700 и P680 окисляются и становятся «+» заряженными.
- Во время транспорта электрона по цепи переносчиков часть его энергии превращается в химическую.
- **АДФ + Фн  АТФ (30 кДж/моль)**
- **Фотосинтетическое фосфорилирование – синтез АТФ за счет энергии света.**

- Известно два пути транспорта электронов: циклический и нециклический.
- Циклический – участвует первая пигментная система. Отдавая электрон, молекула P700 окисляется и приобретает «+» заряд



P^*_{700} – возбужденная молекула, P^+_{700} - окисленная

- Во время транспорта электрона по циклическому пути его энергия используется для присоединения Фн к АДФ с образованием АТФ
- $АДФ + Н_3РО_4 + \lambda\nu \longrightarrow АТФ + Н_2О$

(циклическое фотосинтетическое фосфорилирование)

- Второй путь транспорта электронов – нециклический
- Происходит фотоокисление воды и выделяется O_2
- $H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2} O_2$
- Образовавшийся из воды O_2 выделяется в атмосферу, H^+ остается в водной среде тиллакоидов хлоропластов, а электроны заполняют электронную дырку в молекуле $P680$.
восстанавливается НАДФ⁺ и образуется АТФ.



Нециклическое фотосинтетическое фосфорилирование

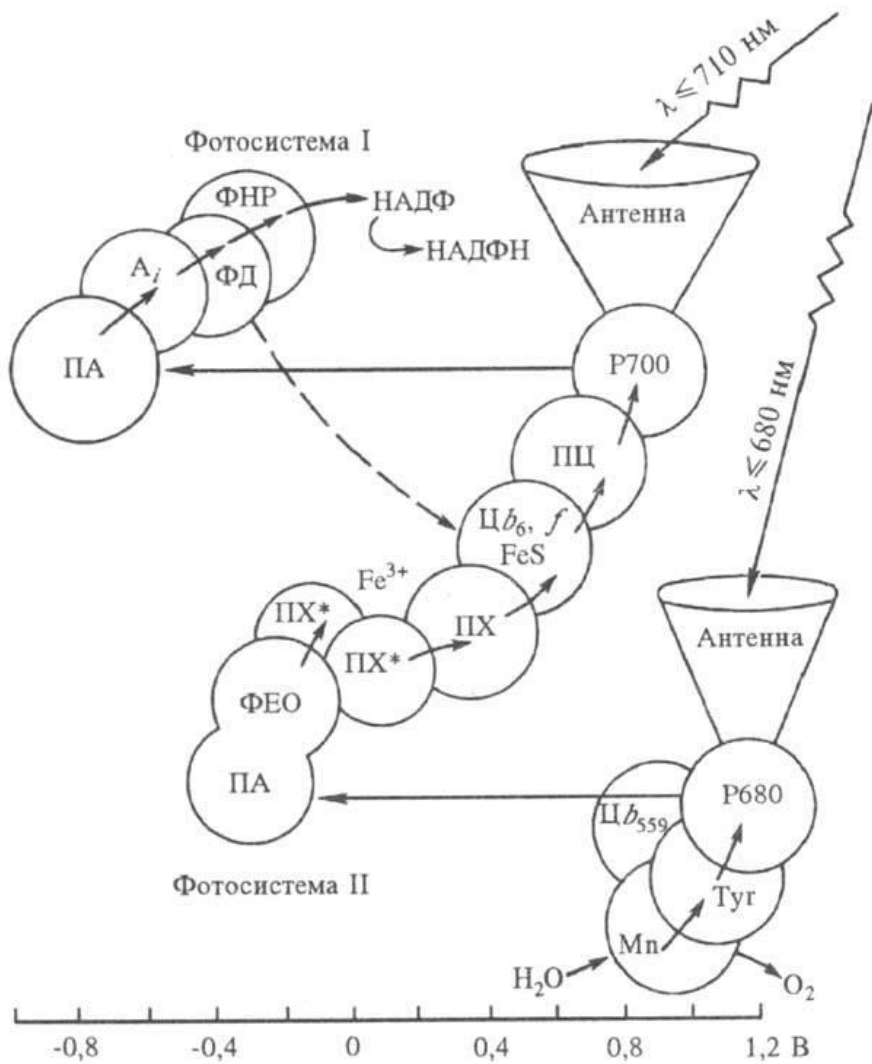


Рис. 2. Схема электронтранспортной цепи Ф. растений и синезеленых водорослей; условные обозначения см. по тексту (Тур – остаток тирозина). Внизу схемы приведена шкала окислит.-восстановит. потенциалов переносчиков электрона.



