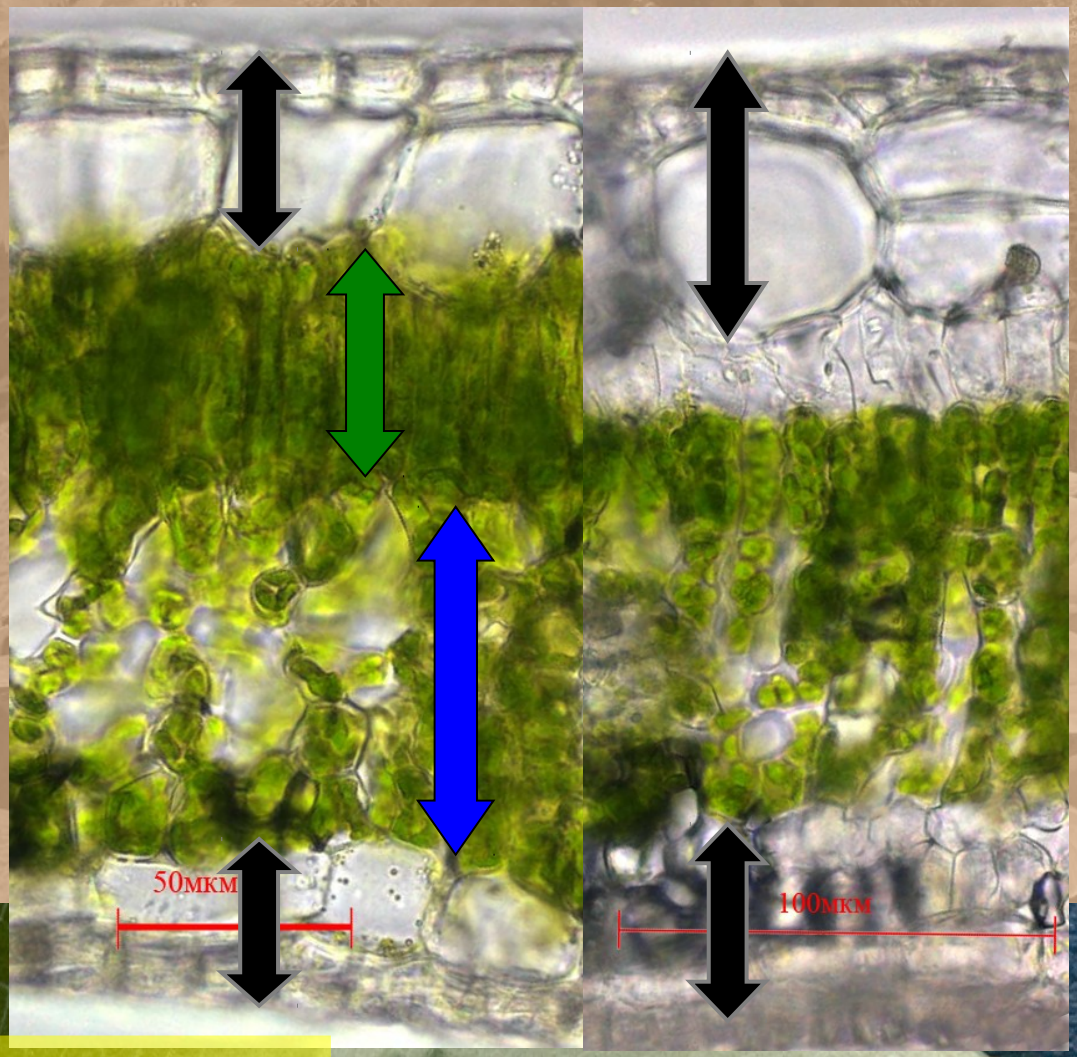
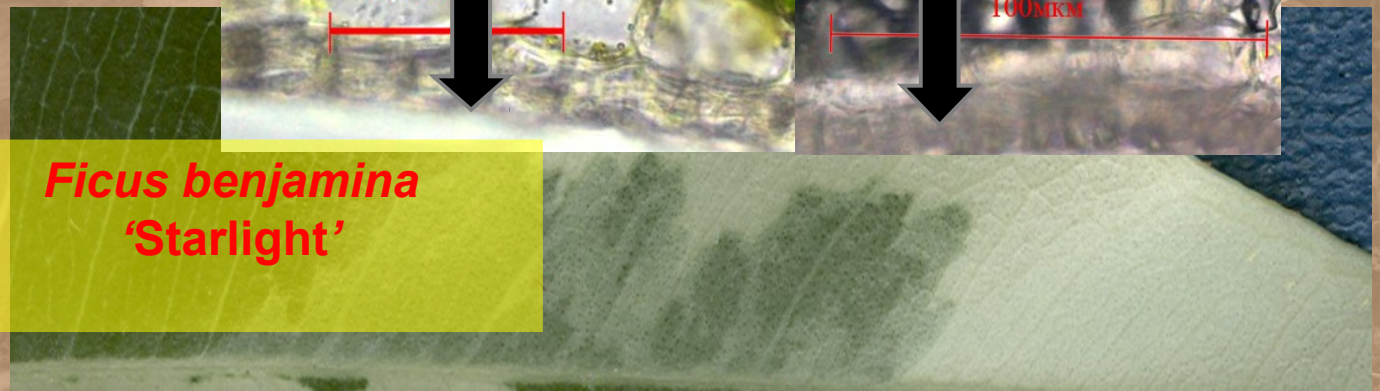
Фотосинтез

Анатомическое строение листа





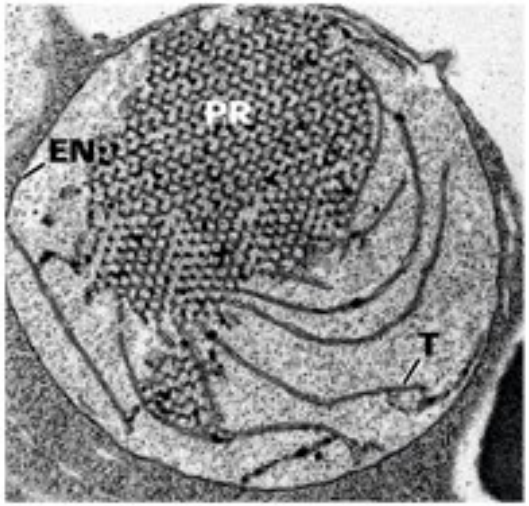
Ficus benjamina
‘Starlight’

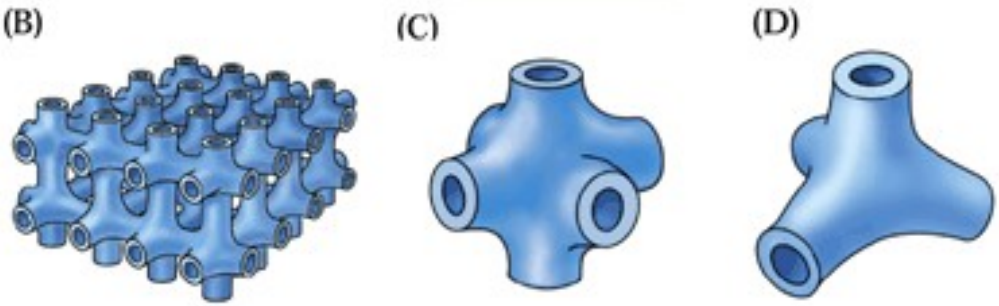
Функции пластид

- **Фотосинтез – главная функция хлоропластов**
- **Синтез: все жирные кислоты, многие аминокислоты, синтез оснований ДНК и РНК, жизненно важных гормонов растений**
- **Восстановление нитритов, сульфатов**
- **Запас (крахмал) – временный (хлоропласты), долгосрочный (амилопласты)**
- **Экологические – окраска плодов, цветков (хромопласты).**

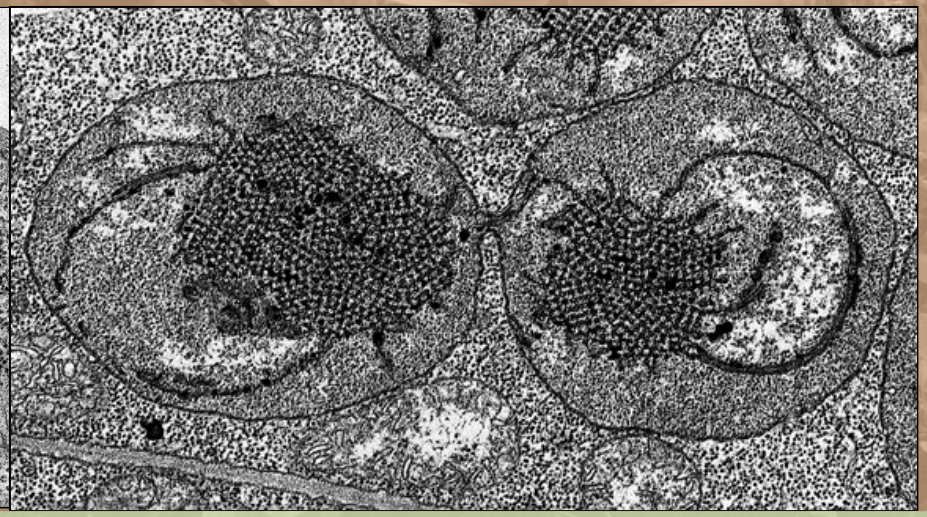
Пластиды – «фабрика горячих и вредных производств» растительной клетки

Этиопласт: структура проламеллярного тела, формирование хлоропласта



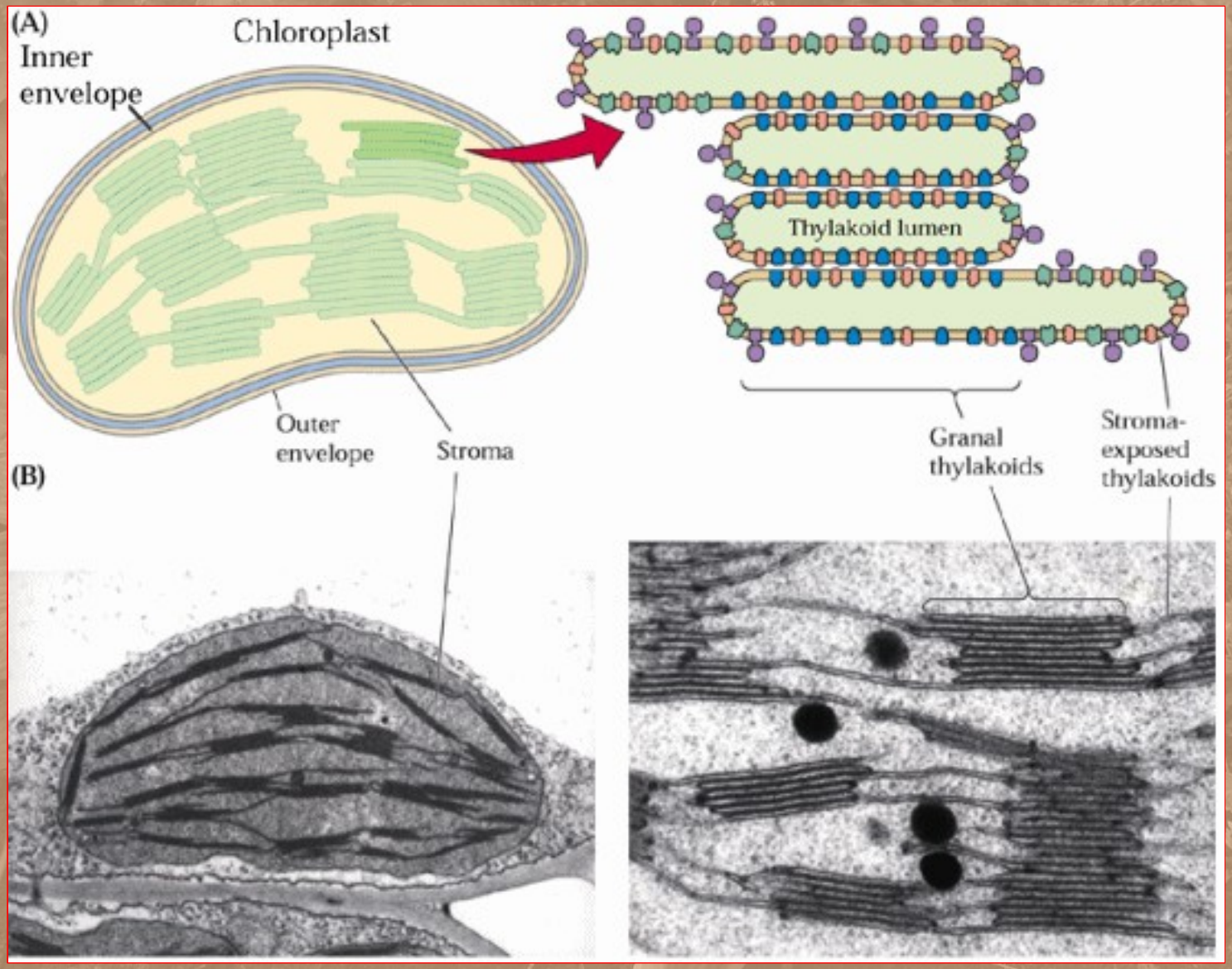


Состав:
Много галактолипидов (не заряжены!)
присутствуют сульфолипиды (изгибы)
Экономия по фосфору!



Эволюционное приобретение Покрытосеменных (Цветковых) растений

Хлоропласт – «главный» представитель пластид

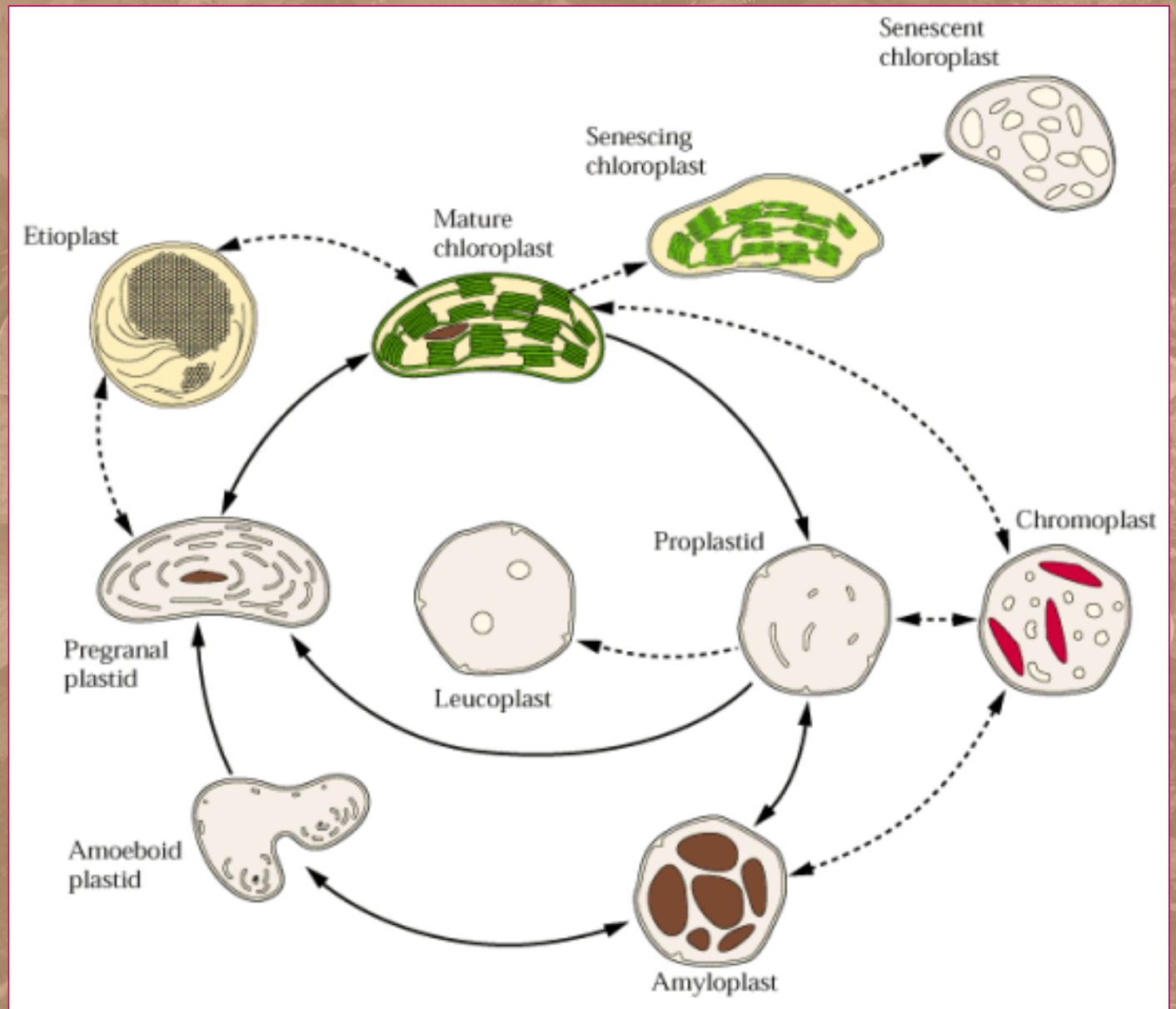


«Цена» симбиоза: «издержки» на фотосинтез

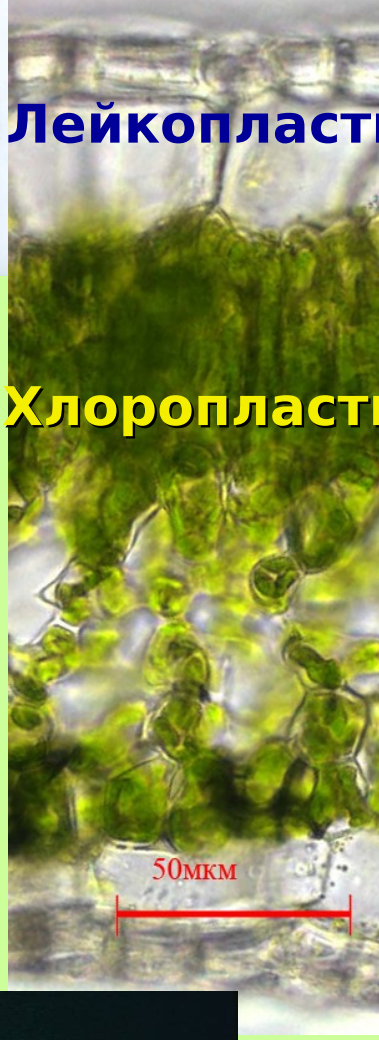
В пластидах содержится:

- До 80% белков
- До 70 % жиров
- 100% крахмала
- До 90% железа
- До 85% марганца
- Много азота, фосфора, меди, серы

Взаимопревращения пластид контролируются ядерным геномом



Пластиды высших растений



Лейкопласт

Хлоропласт

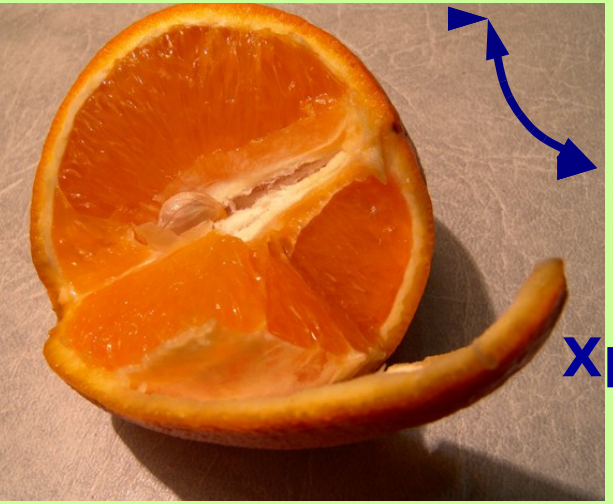
Стареющий хлоропласт (геронтопласт)

Лейкопласт

Амилопласт

Хлоропласт

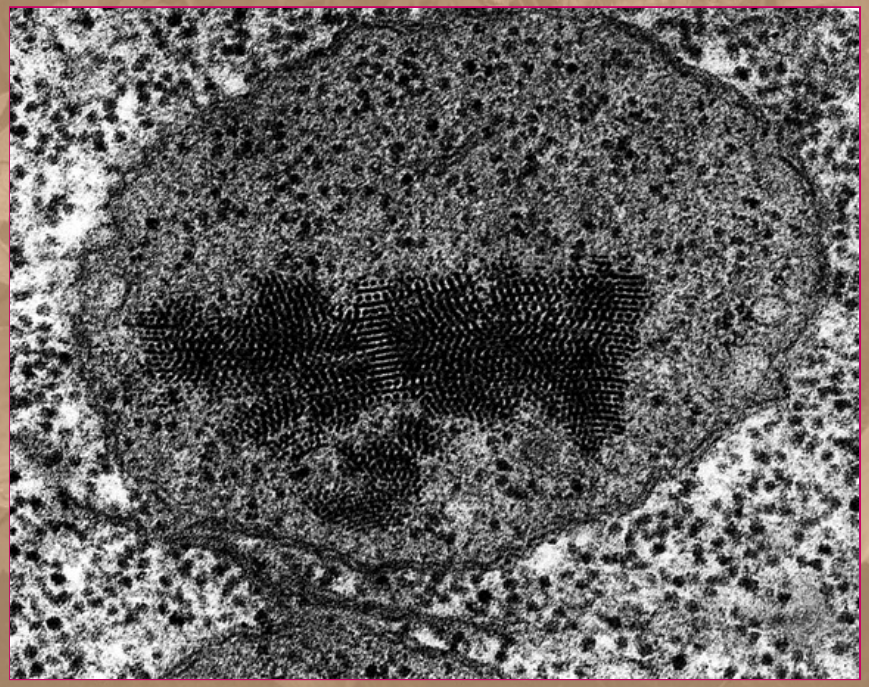
Пропластида

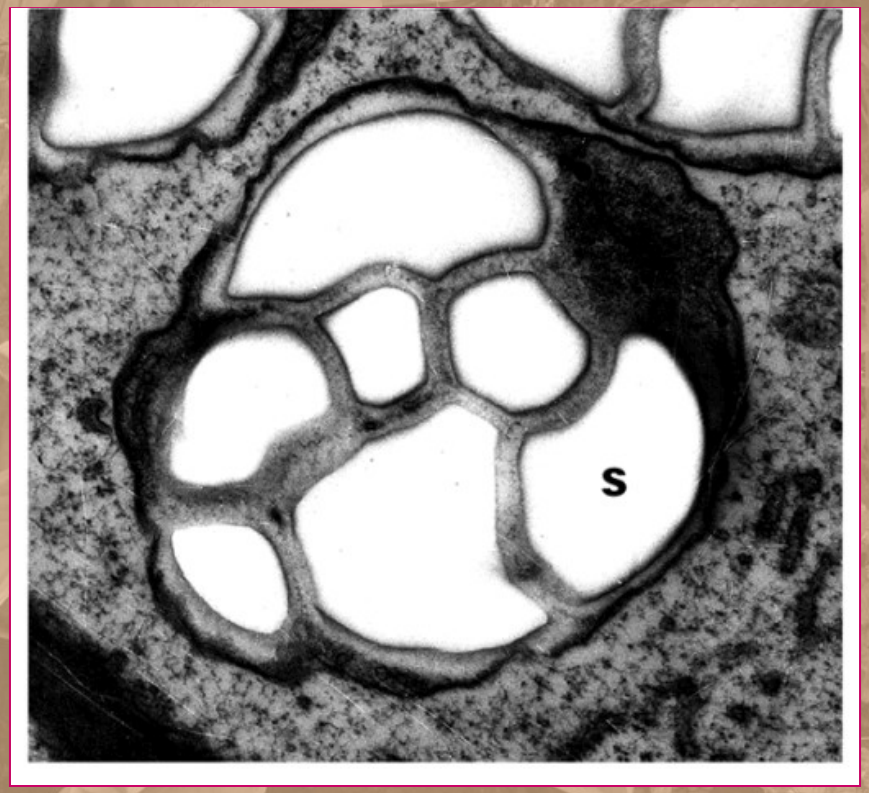


Хромопласт

Этиопласт

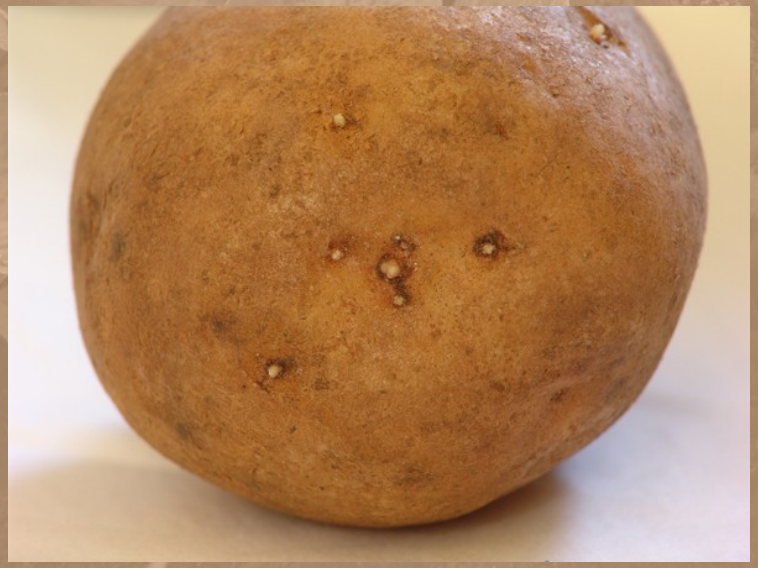
Фитоферритин в пропластидах мезофилла сои, амилопласт



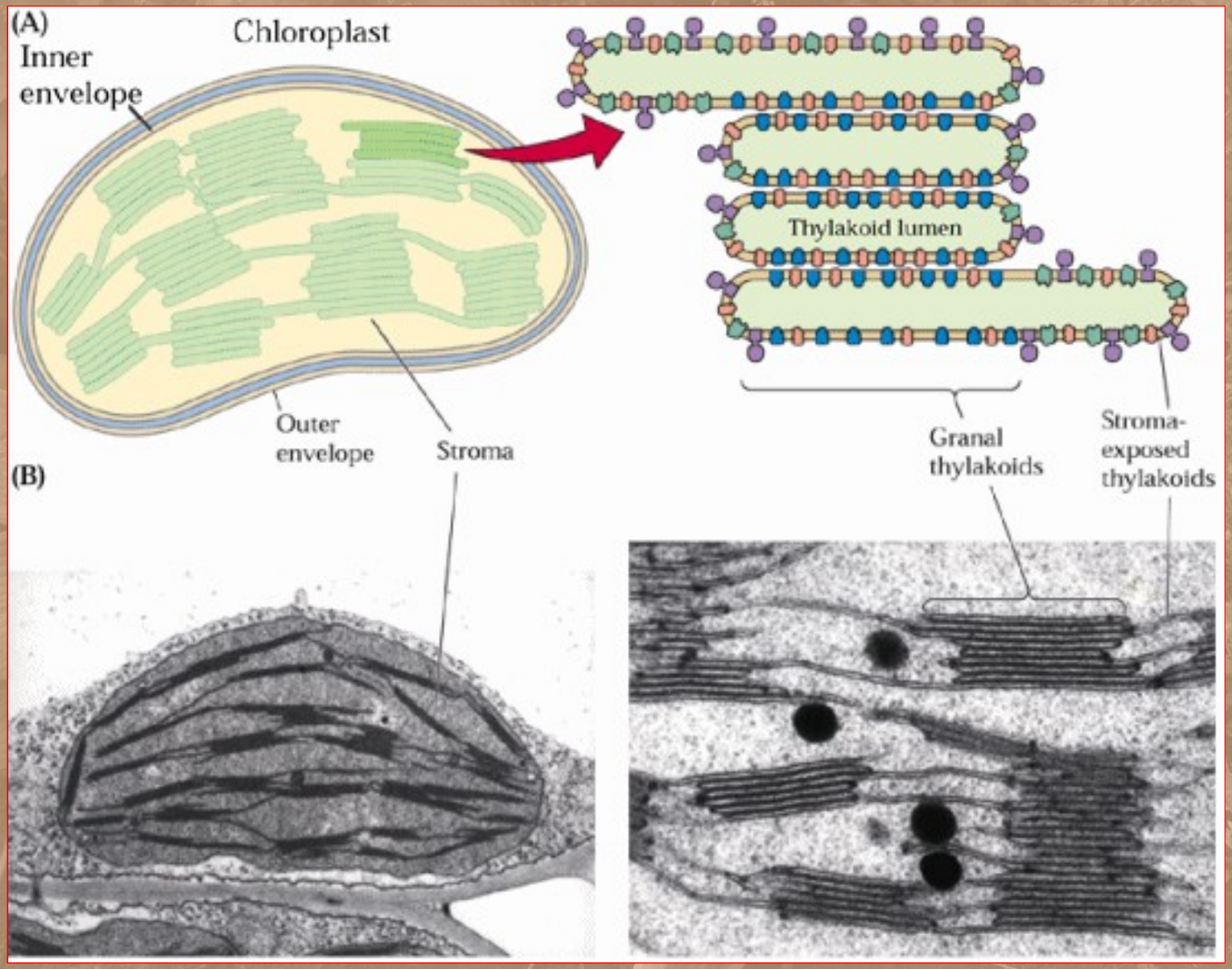


Образование крахмала

Крахмал образуется только в тех тканях, в которых были пластиды (хлоропласты или амилопласты)



Хлоропласт – «главный» представитель пластид



Введение энергии в биологические системы

Две основные химические структуры:

1.- *тетрапирролы*, образующие циклическую структуру хлорофилла (магний-порфирины), а также открытую тетрапиррольную структуру другой группы пигментов – фикобилинов (цианобактерии, красные водоросли);

2. – *полиизопреноиды*, которые являются структурной основой большого и разнообразного класса пигментов – каротиноидов.

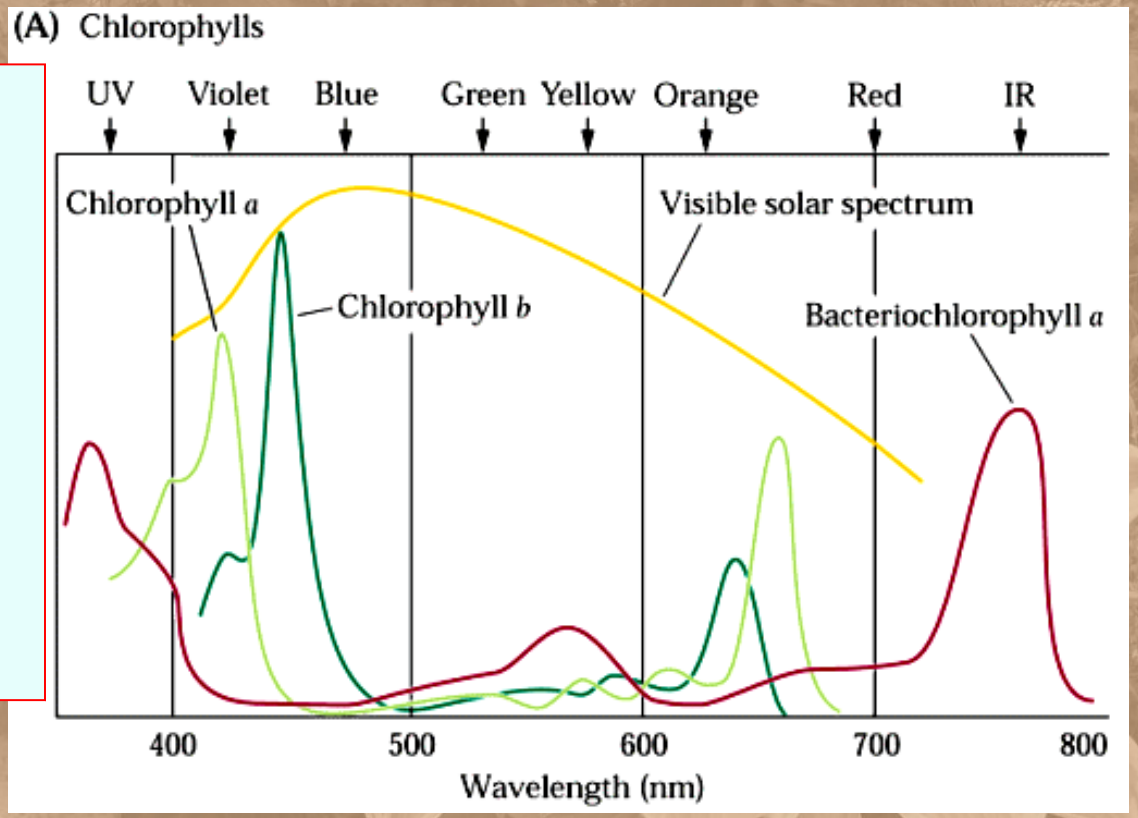
Спектры поглощения

ФАР : 380 – 710 нм

Почему видимый свет ?

. Оптимум энергии: 1 – 3 эв.

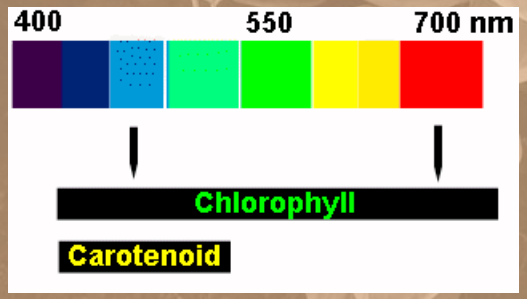
. Максимальная «прозрачность» атмосферы для этих длин волн – более 50%.



Хлорофиллы:

в красной области спектра 640-700 нм

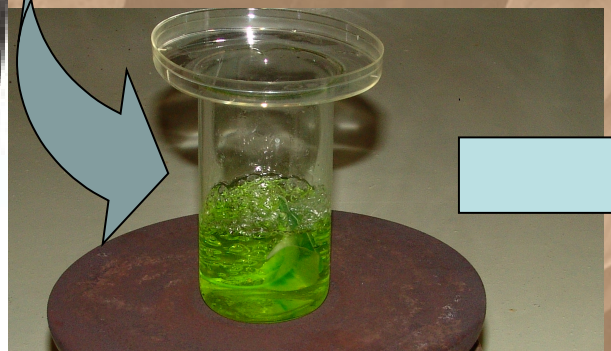
в синей - 400-450 нм



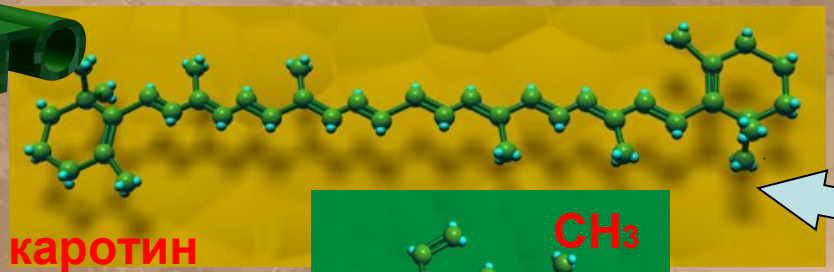
Каротиноиды: 400-550 нм
главный максимум: 480 нм

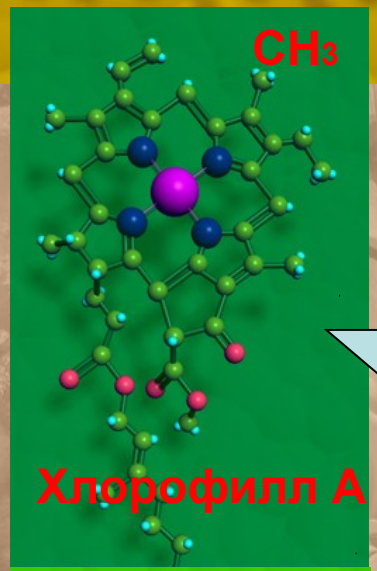
Секреты окраски растительного мира

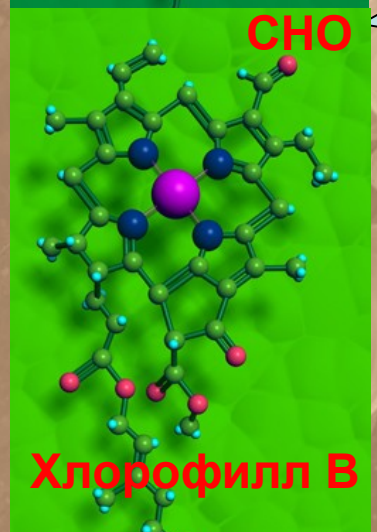
МЕТОД ХРОМАТОГРАФИИ

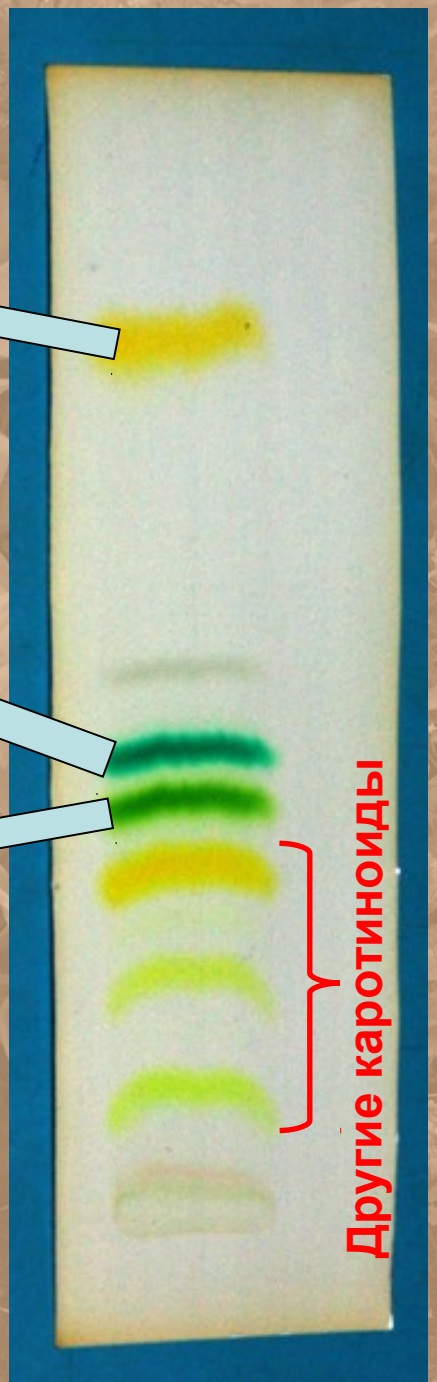


Пигменты зеленого листа

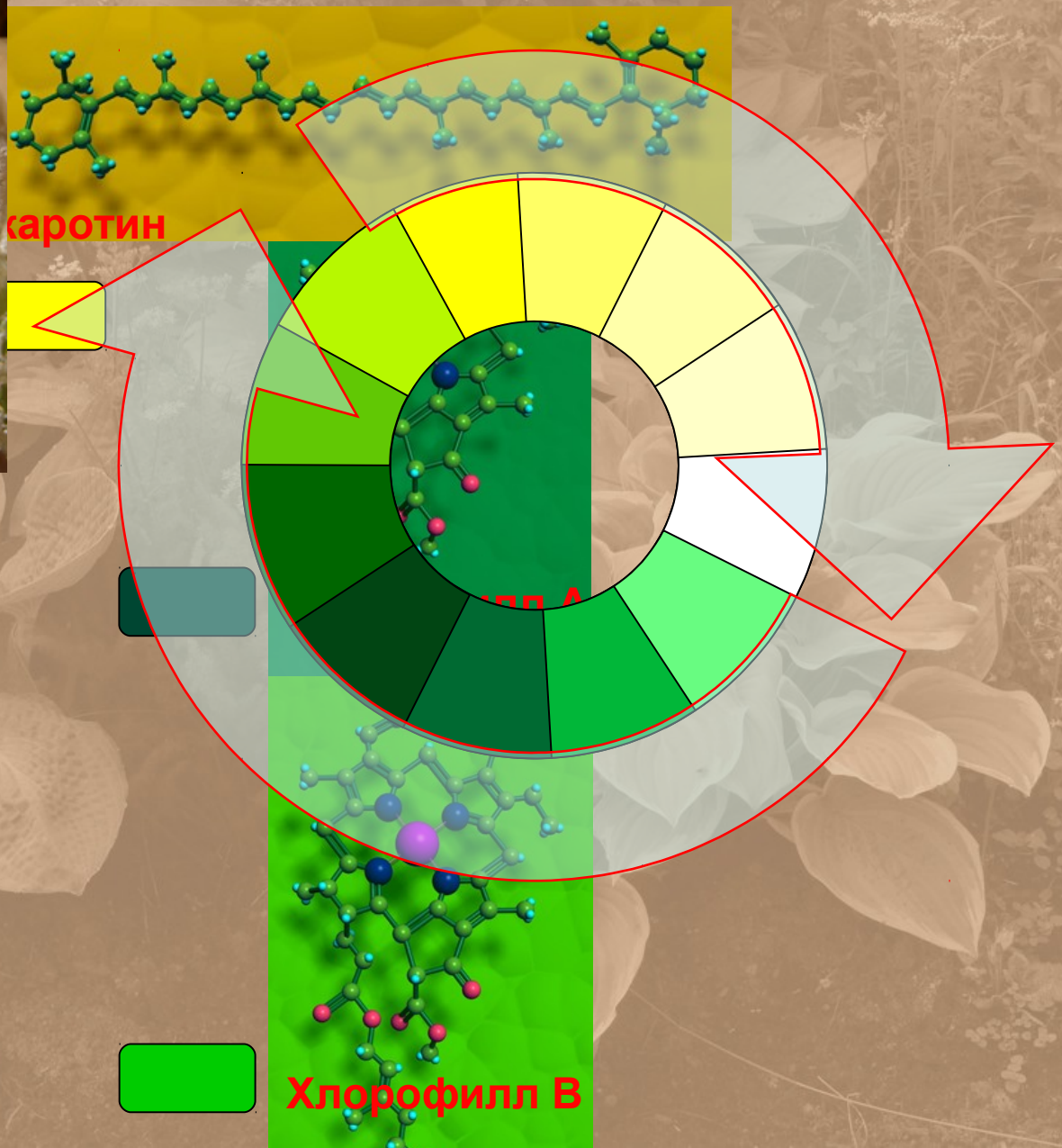




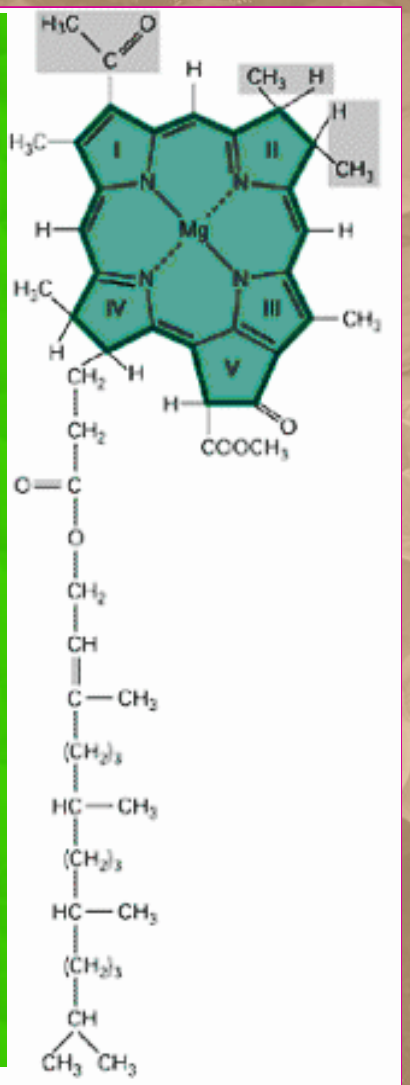




Бесхлорофилльный мутант гороха



Хлорофилл: двуликий Янус Red-Ox реакций



Хлорофиллов >10:

Хл. a, b, c_1, c_2, d, e;

Б-хл. a, b, c, d.

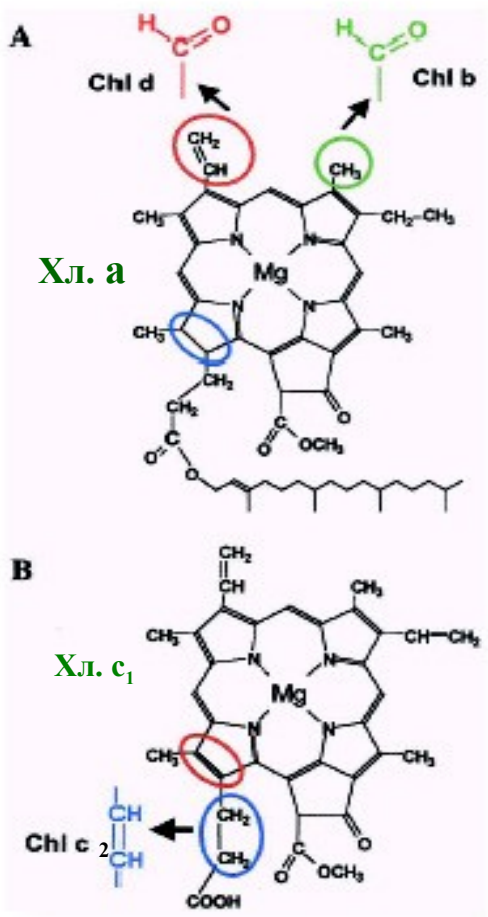
Единственная молекула которая может:

1. Поглощать hν и трансформировать эту энергию в e^{-*}

2. Обратимо окисляться, т.е. отдавать e^{-*} с последующим заполнением «дырки»

Т.о. иметь <u>два</u> E_0'

Различия между хлорофиллами



Structures of eukaryotic Chls. (*A*) Chlorophyll *a*. Note the reduced ring D (blue circle) and phytyl tail (not drawn to scale). Side-chain modifications resulting in Chl *b* (green) and Chl *d* (red) are shown. (*B*) Mg-divinyl protochlorophyllide *a* and Chl c_2 (blue). Note the double bond in ring D (red circle).

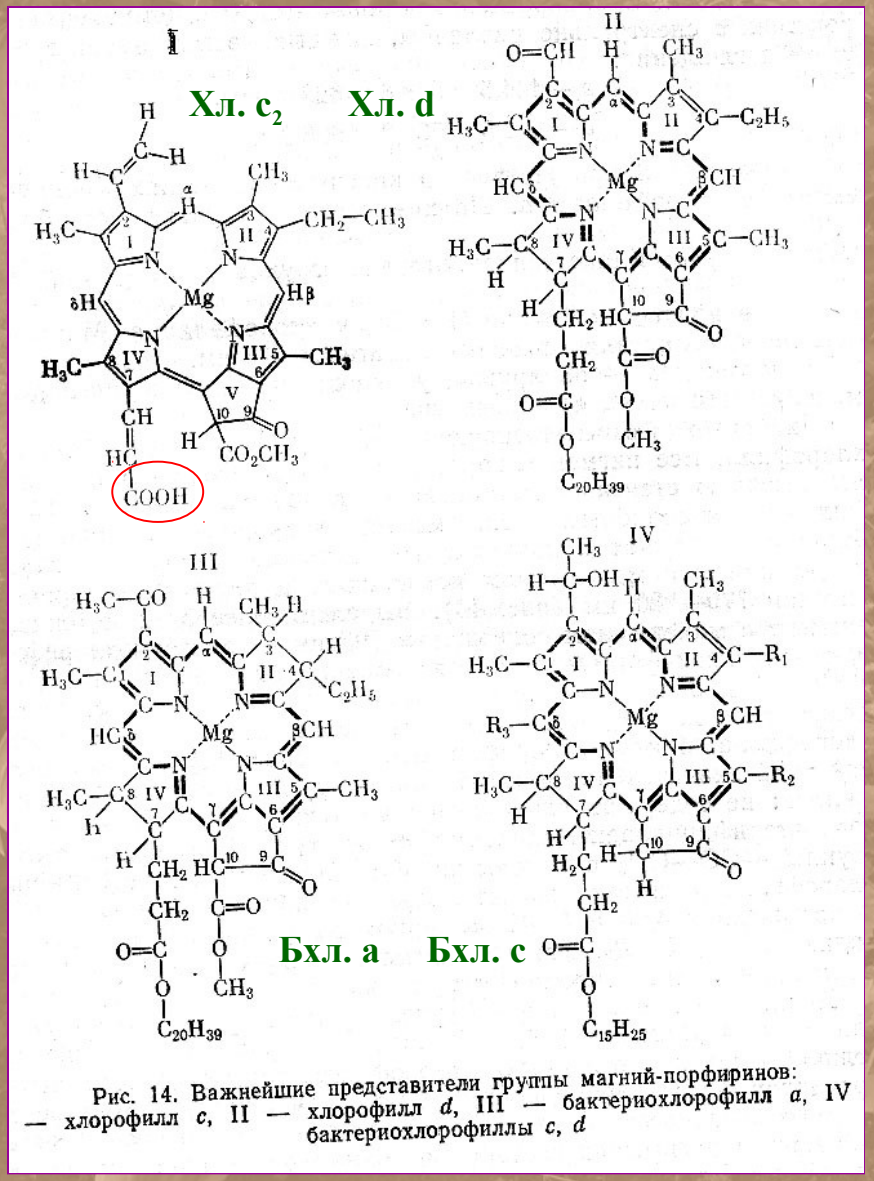


Рис. 14. Важнейшие представители группы магний-порфиринов: — хлорофилл *c*, II — хлорофилл *d*, III — бактериохлорофилл *a*, IV — бактериохлорофиллы *c*, *d*

Основные структурные особенности молекулы хлорофилла

- **Конъюгированная система двойных связей: основная 18-членная π-система + дополнителные в I, II, V кольцах.**
- **Mg – минимум электроотрицательности; изменяет симметрию молекулы хлорофилла; «активирует» электроны пиррольных азотов**
- **V-кольцо – «форбиновая структура»: две важных группы: карбонильная при C_9 (участвует в n – π переходах) и кетоэфирная при C_{10} – *транс-* (хл-л а) или *цис-* (хл-л а').**
- **Гидрофобный «хвост» (обычно C_{20} – фитол). Структурная роль.**

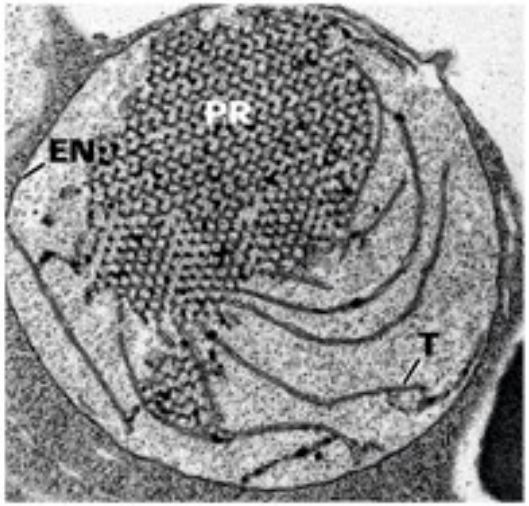
Биосинтез хлорофилла

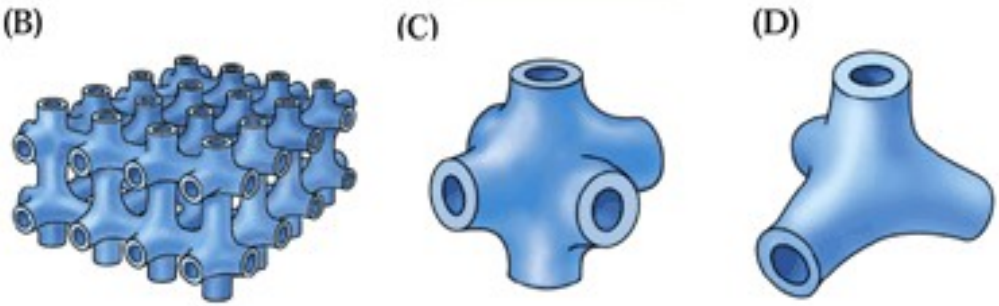
- Глутамат → Глутамил-тРНК →Глутамат-1-семиальдегид →

δ-Аминолевулиновая кислота

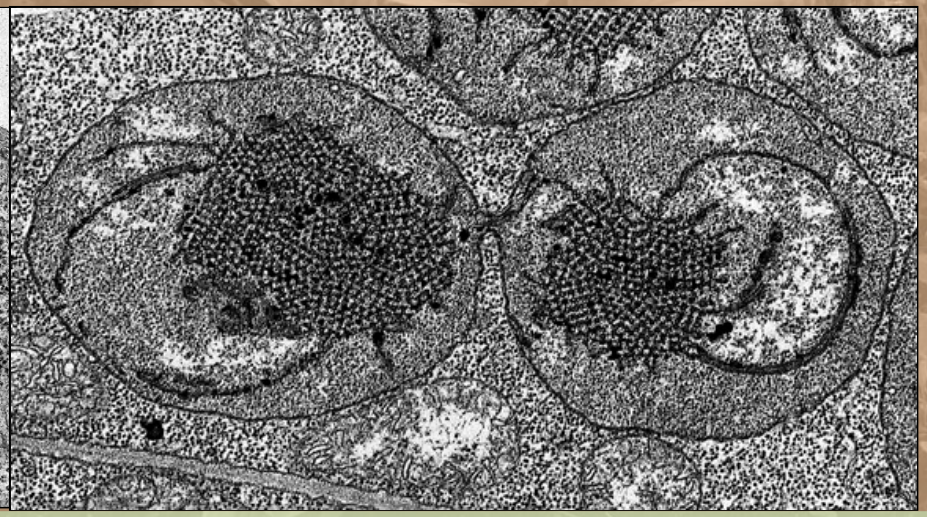
- δ-Аминолевулиновая кислота →Порфобилиноген →Гидроксиметилбилан →УропорфириногенIII →КопропорфироногенIII →ПротопирфириногенIX →Протопорфирин IX
- Mg-хелатаза
- Mg-протопорфирин → Mg-протопорфиринмонометиловый эфир →Дивинилпротохлорофиллид а →Моновинилпротохлорофиллид а
- Протохлорофиллид →СВЕТ! →Хлорофиллид а →Хлорофилл а →Хлорофилл b

Этиопласт: структура проламеллярного тела, формирование хлоропласта





Состав:
Много галактолипидов (не заряжены!)
присутствуют сульфолипиды (изгибы)
Экономия по фосфору!



Эволюционное приобретение Покрытосеменных (Цветковых) растений

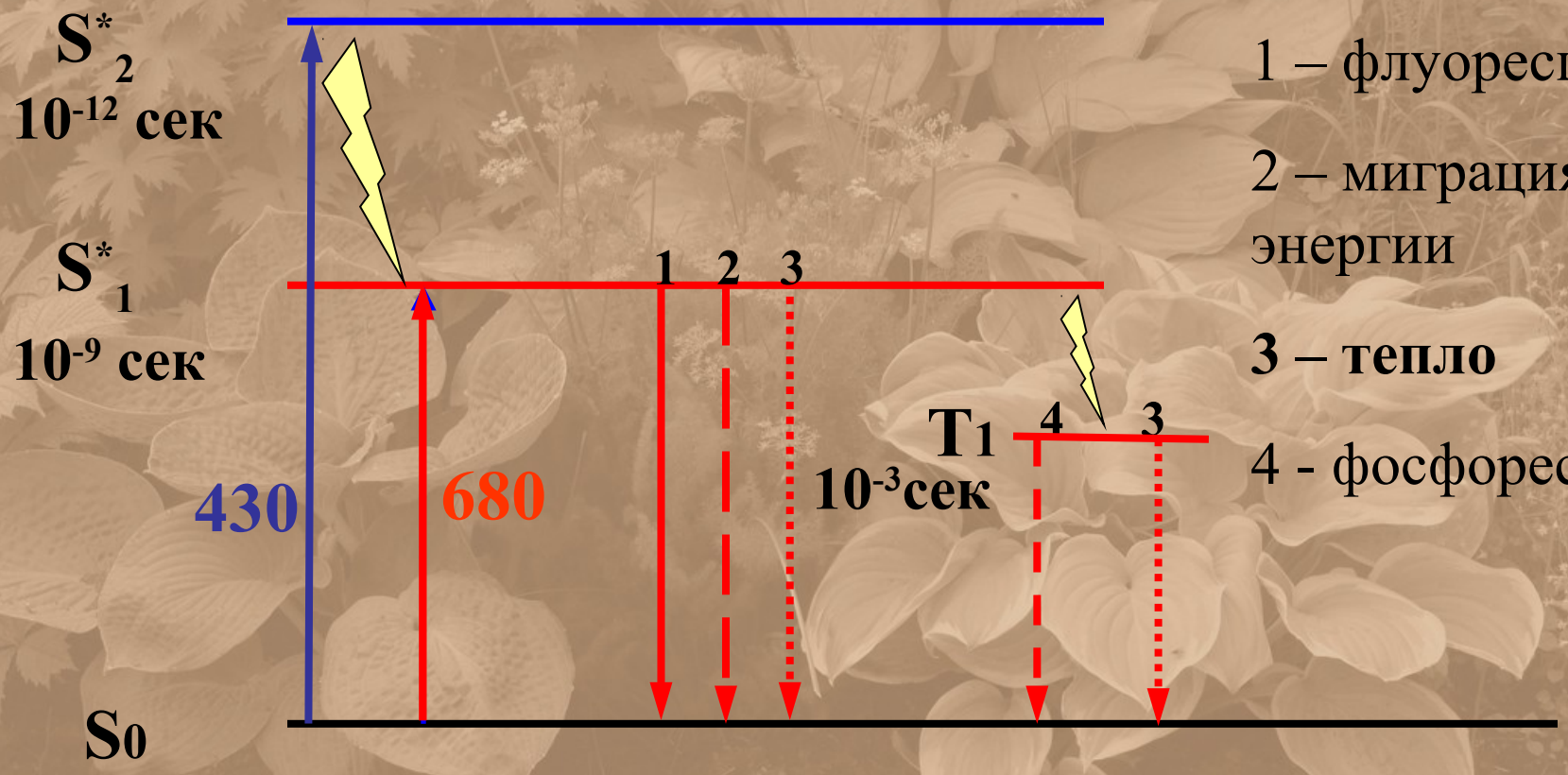
Энергетические состояния молекулы хлорофилла

S_0 – основное синглетное состояние

S^*_2 , S^*_1 – синглетные возбужденные состояния

T^* - триплетное возбужденное состояние

Схема Яблонского



1 – флуоресценция

2 – миграция энергии

3 – тепло

4 - фосфоресценция

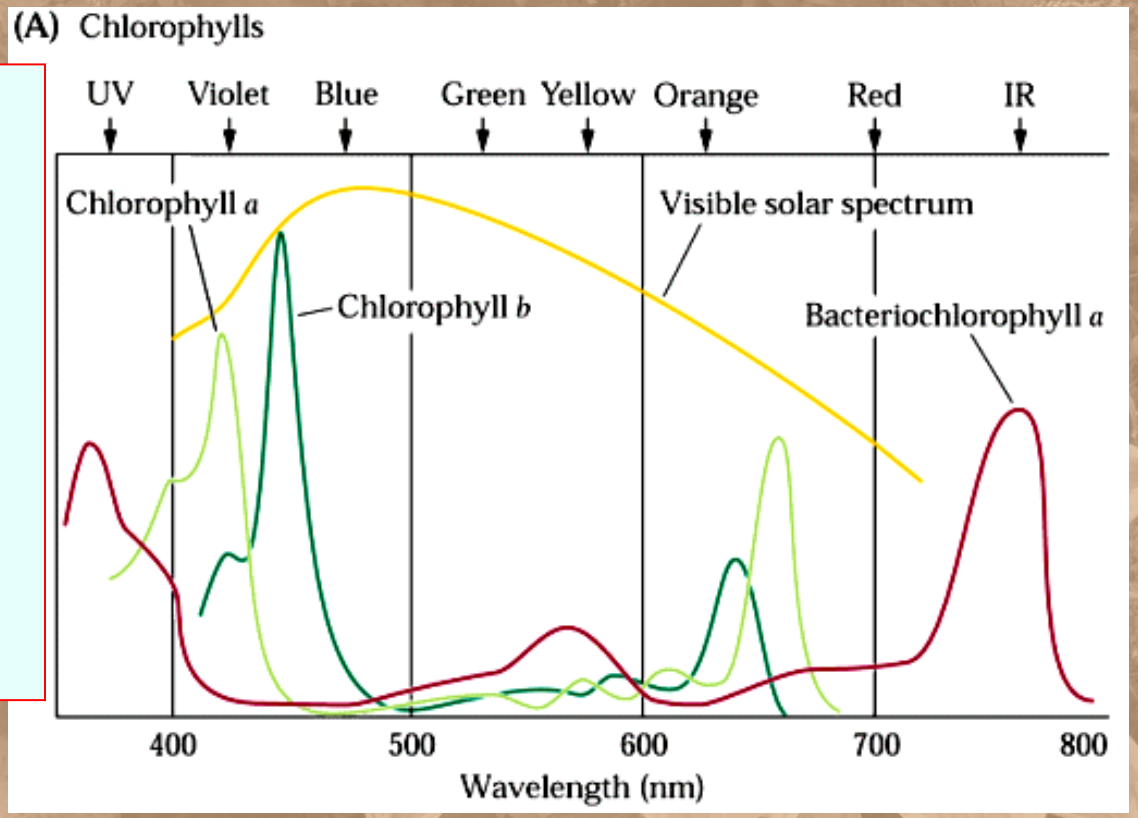
Спектры поглощения

ФАР : 380 – 710 нм

Почему видимый свет ?

. Оптимум энергии: 1 – 3 эв.

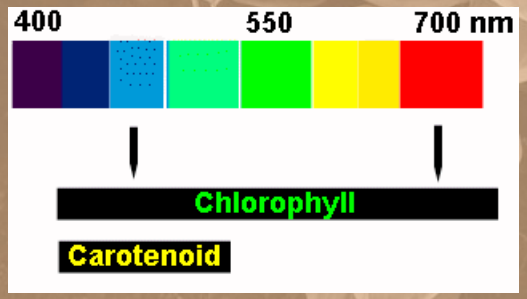
. Максимальная «прозрачность» атмосферы для этих длин волн – более 50%.



Хлорофиллы:

в красной области спектра 640-700 нм

в синей - 400-450 нм



Каротиноиды: 400-550 нм
главный максимум: 480 нм

Белковое окружение изменяет спектр поглощения хлорофилла

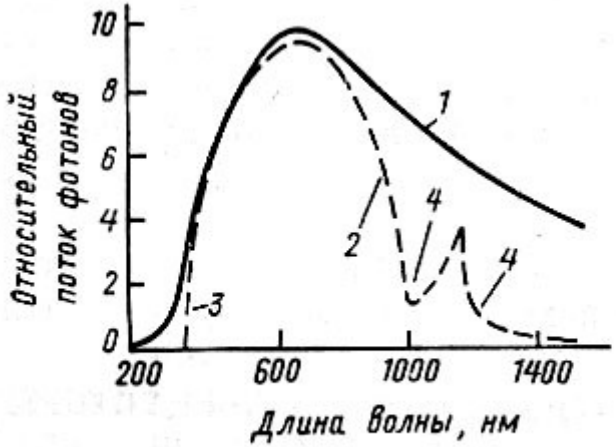


Рис. 9. Кривая распределения солнечной энергии, достигающей земной атмосферы (*1*) и поверхности земли (*2*). Показано экранирующее влияние озона (*3*) и паров воды (*4*)

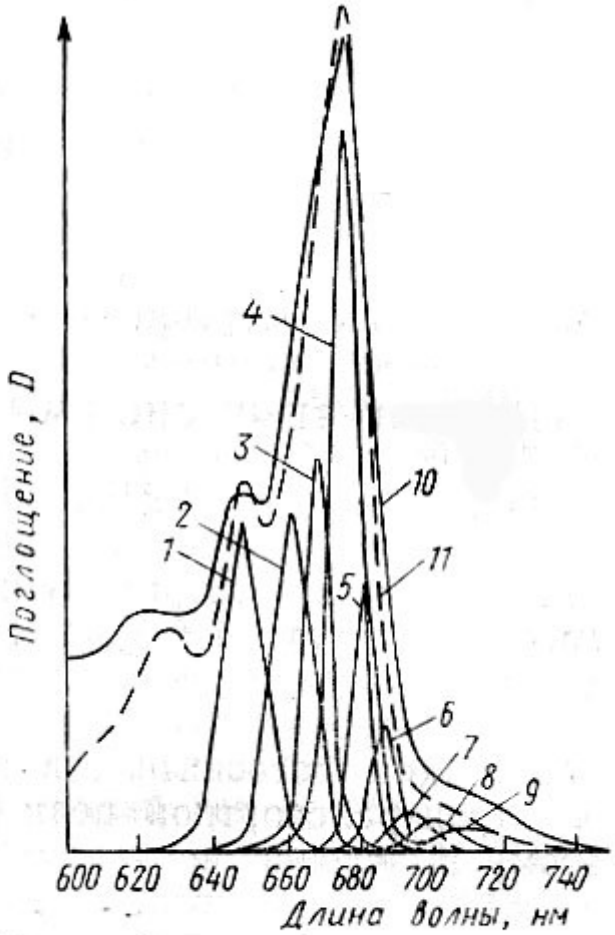
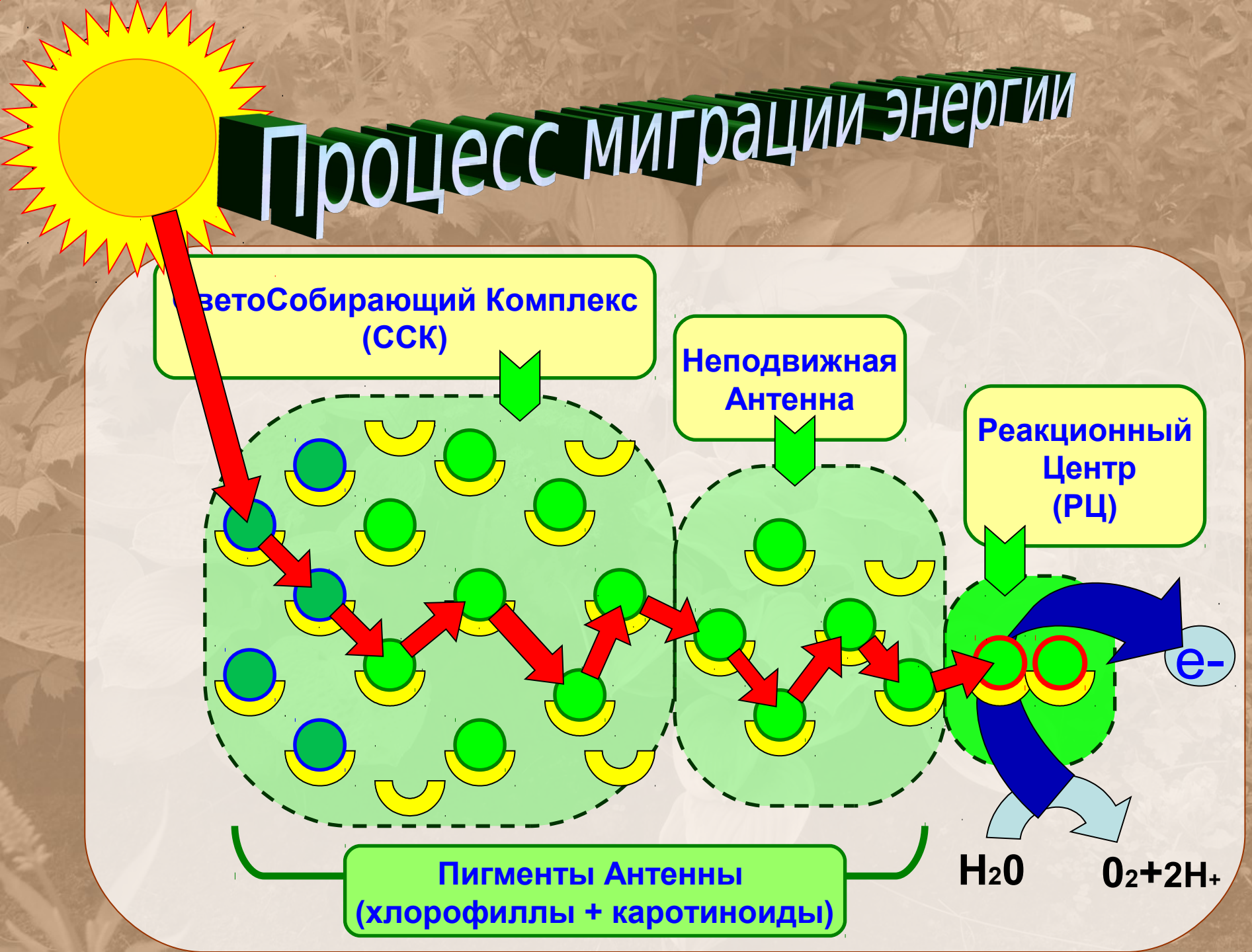


Рис. 10. Спектр поглощения фракции хлоропластов при —196° и его разложения на гауссовские полосы (Литвин, 1973).

1—9 — хлорофиллы: *1* — b_{648}; *2* — a_{661}; *3* — a_{668}; *4* — a_{675}; *5* — a_{681}; *6* — a_{686}; *7* — a_{693}; *8* — a_{700}; *9* — a_{710}; *10* — суммарная экспериментальная кривая; *11* — суммарная теоретическая кривая

Процесс миграции энергии

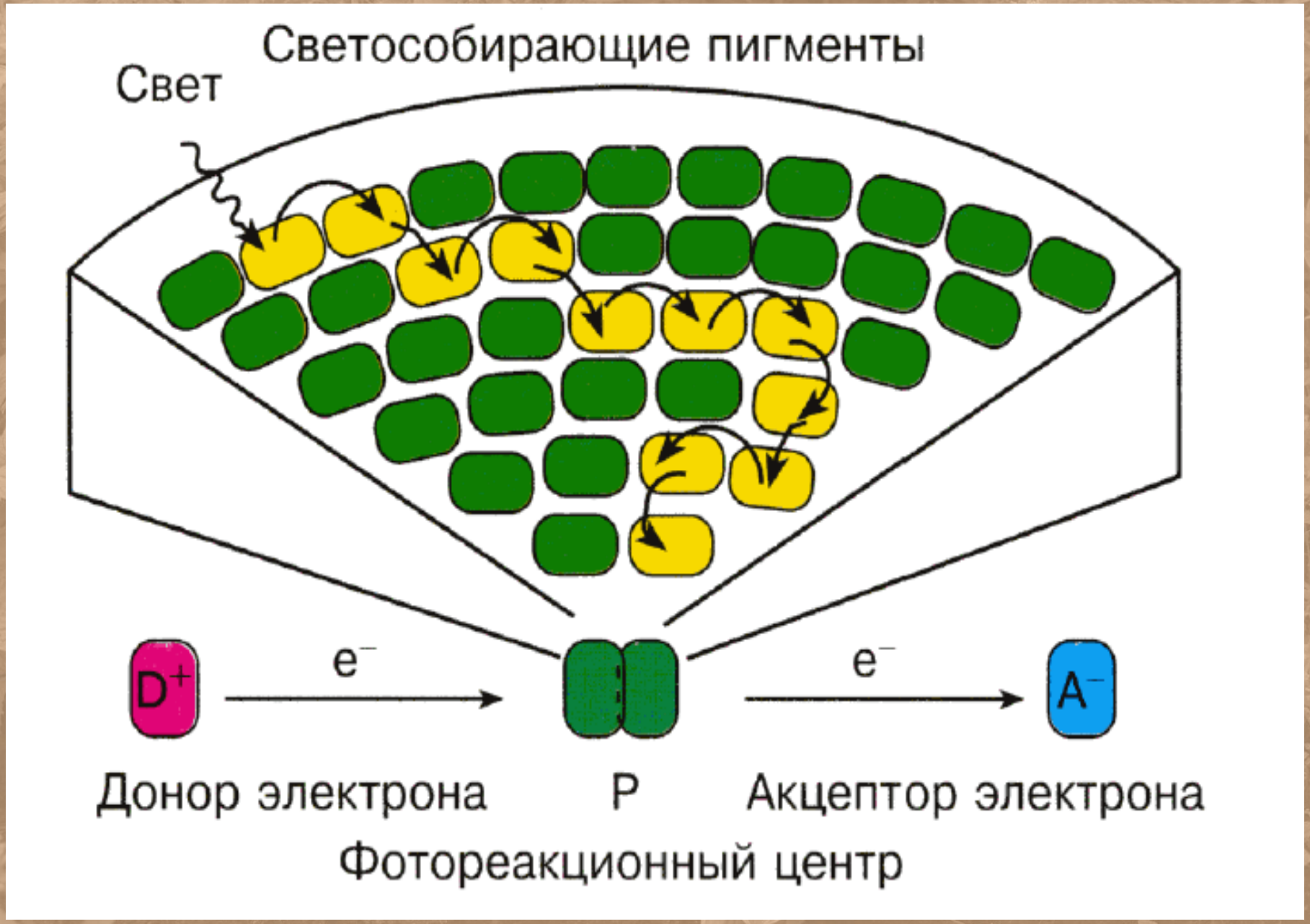


Процесс миграции энергии

$$\text{Хл } b(S_1)^* + \text{Хл } a(S_0) \longrightarrow \text{Хл } b(S_0) + \text{Хл } a(S_1)^*$$

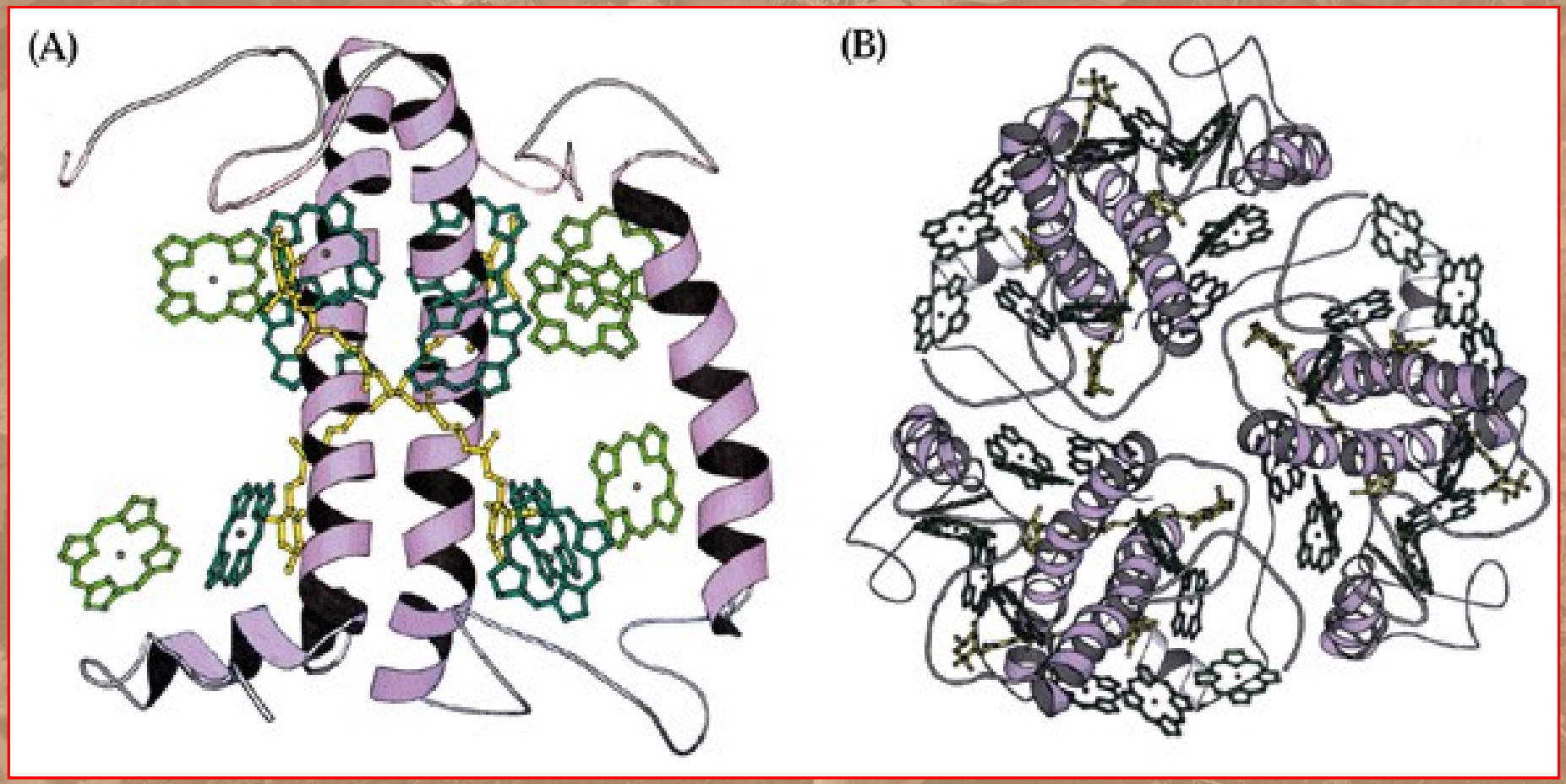
$$\text{Хл } a(S_1)^* + \text{Хл } a(S_0) \longrightarrow \text{Хл } a(S_0) + \text{Хл } a(S_1)^*$$

$$\text{Хл } a(T_1)^* + O_2(T_0) \longrightarrow \text{Хл } a(S_0) + O_2(S_1)^*$$

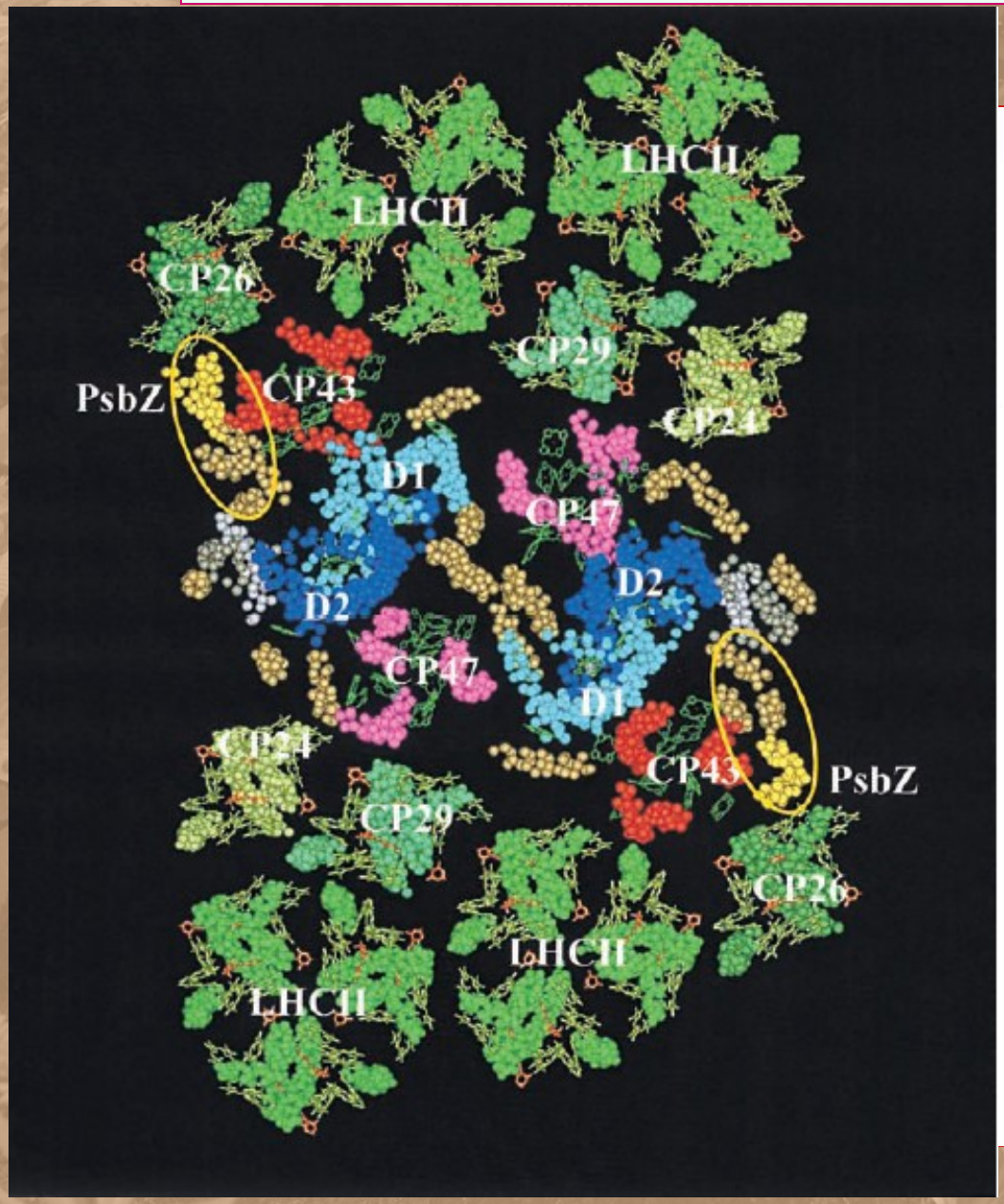

Светособирающие пигменты
Свет
D+
e−
e−
A−
Донор электрона
P
Акцептор электрона
Фотореакционный центр

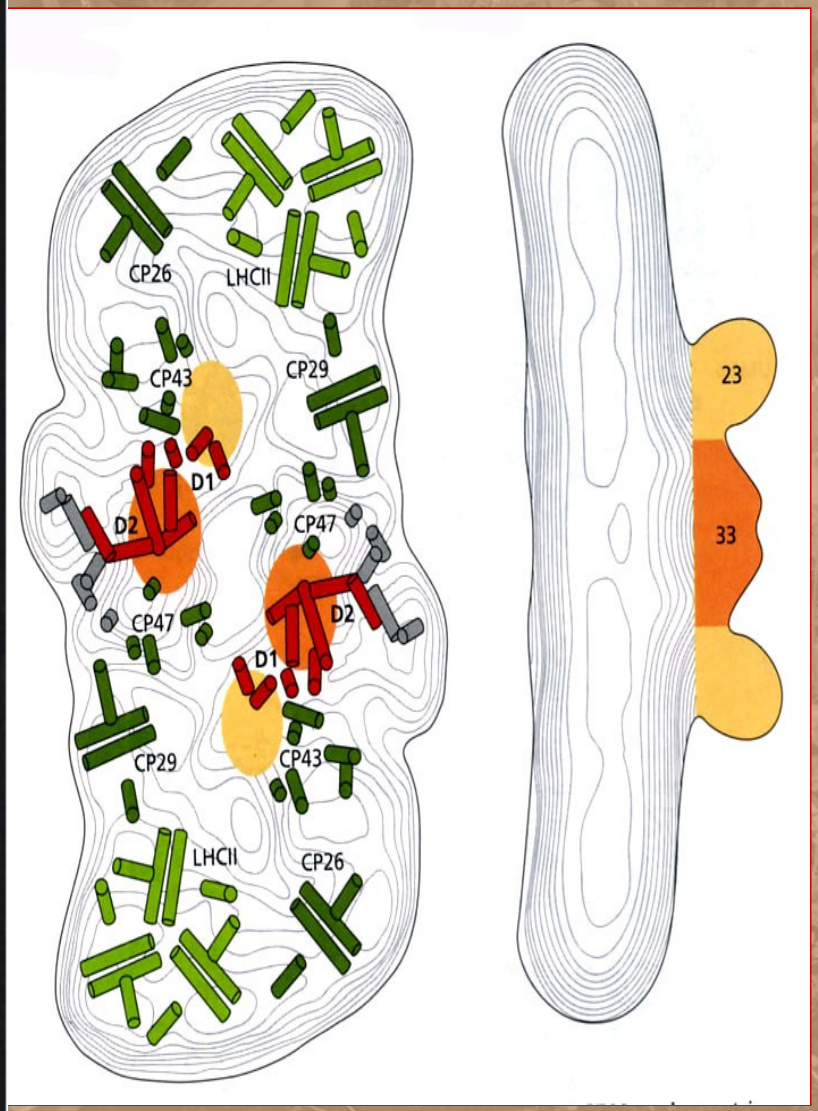
Светособирающий комплекс LHC II (Lhcb 1&2) : мономер и тример

Каждый белок содержит 7 молекул хлорофилла a, 5 молекул хлорофилла b и 2 молекулы лютеина. Молекулы хлорофилла b находятся на периферии белка, хлорофилла a – в центре белка. Расстояние между хлорофиллами – 0,5 – 3 нм.

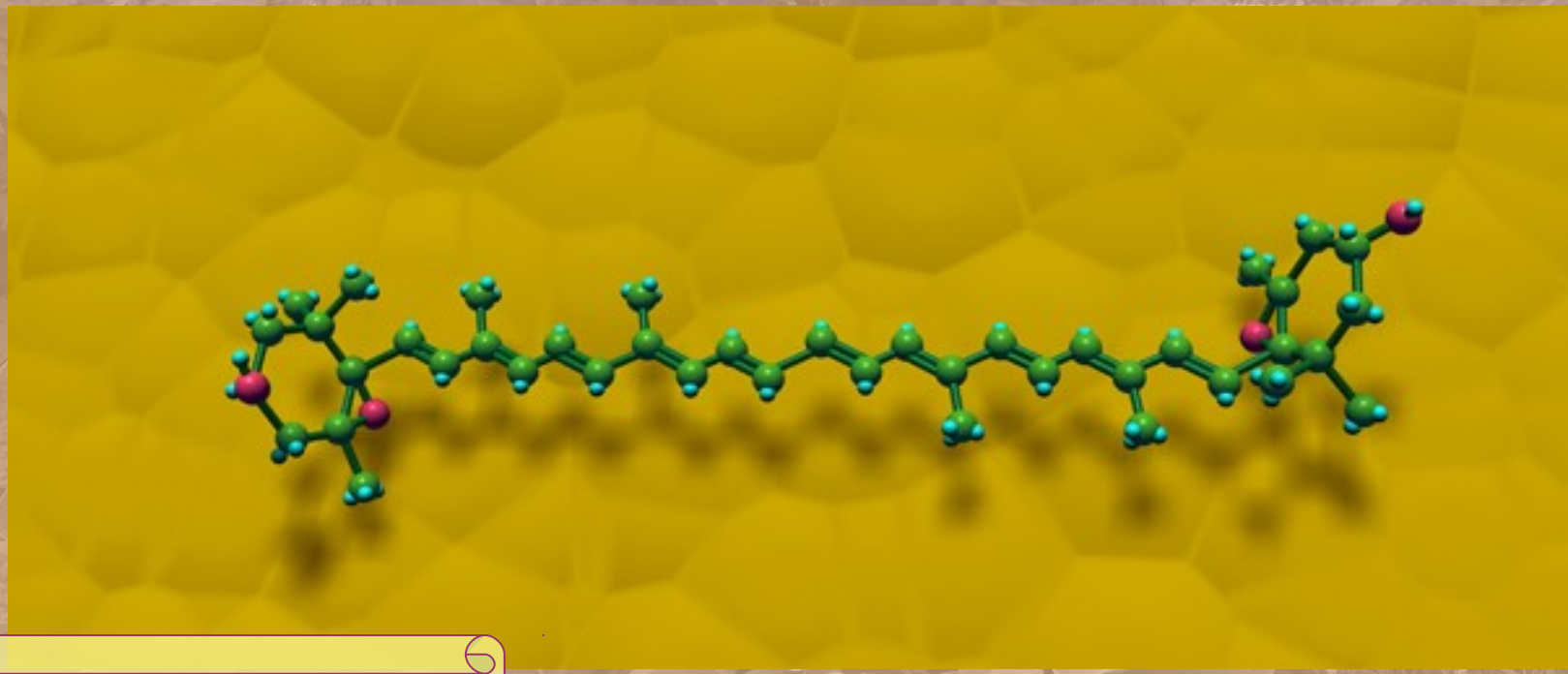


Структура «суперкомплекса» фотосистем II с ССК, вид со стороны люмена и «сбоку»





Виолаксантиновый цикл



1.Зеаксантин

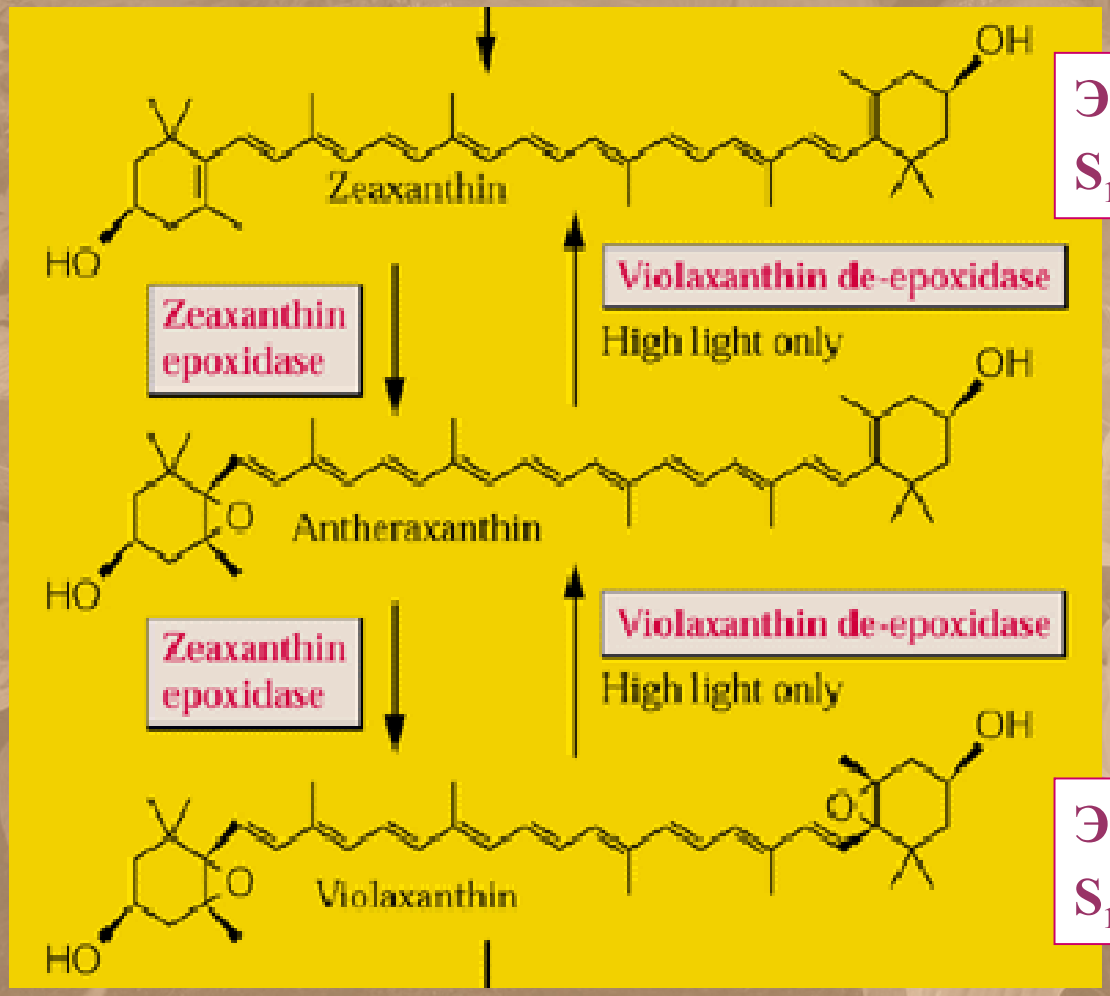
↓

2. Антераксантин

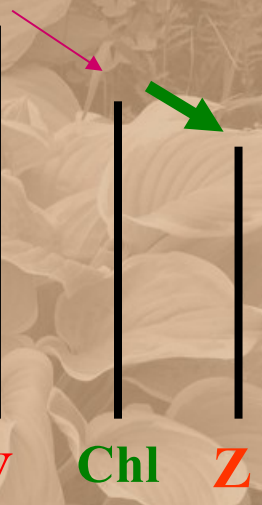
↓

3. Виолаксантин

Виолаксантиновый цикл



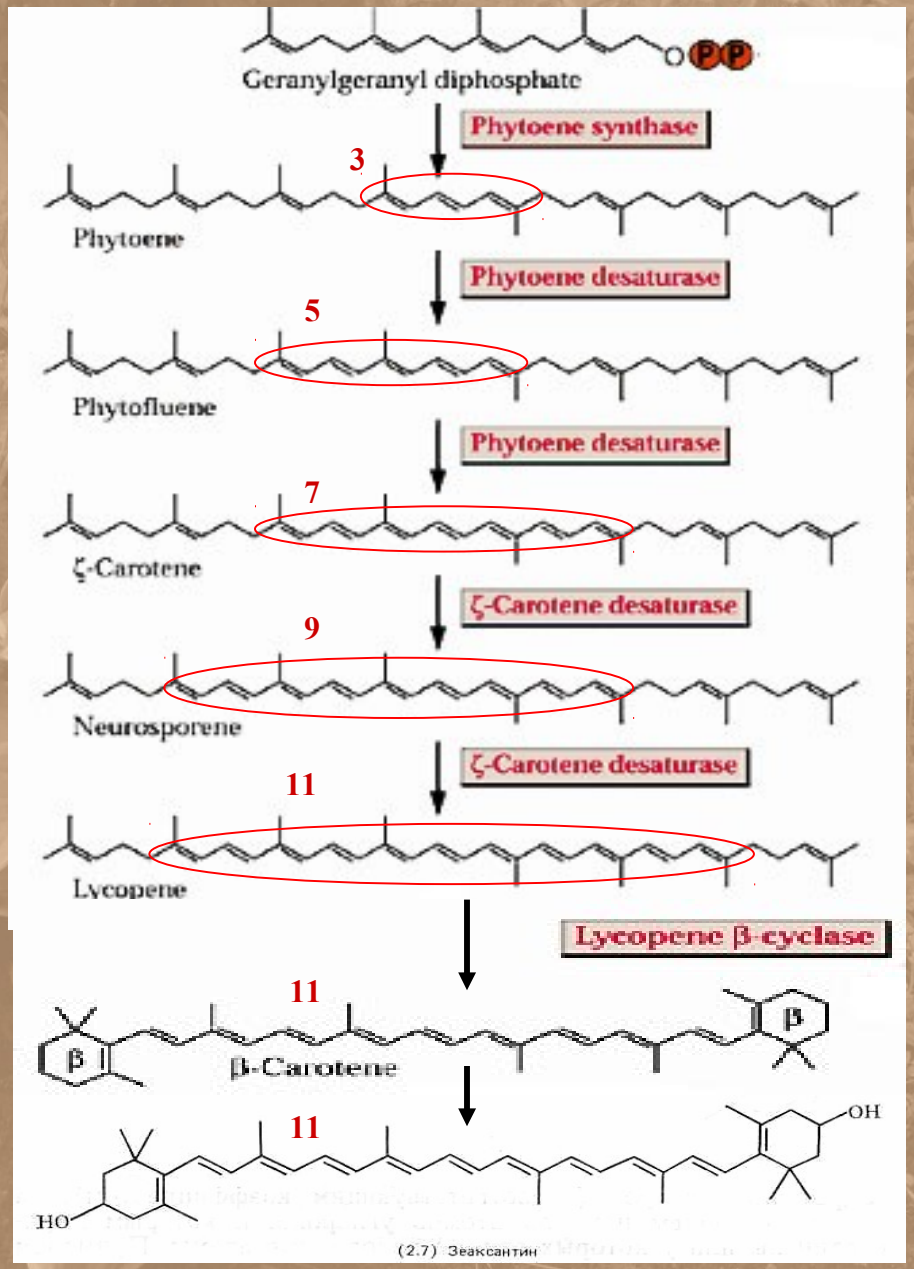
Энергия S_1 <u>ниже</u> S_1 хлорофилла



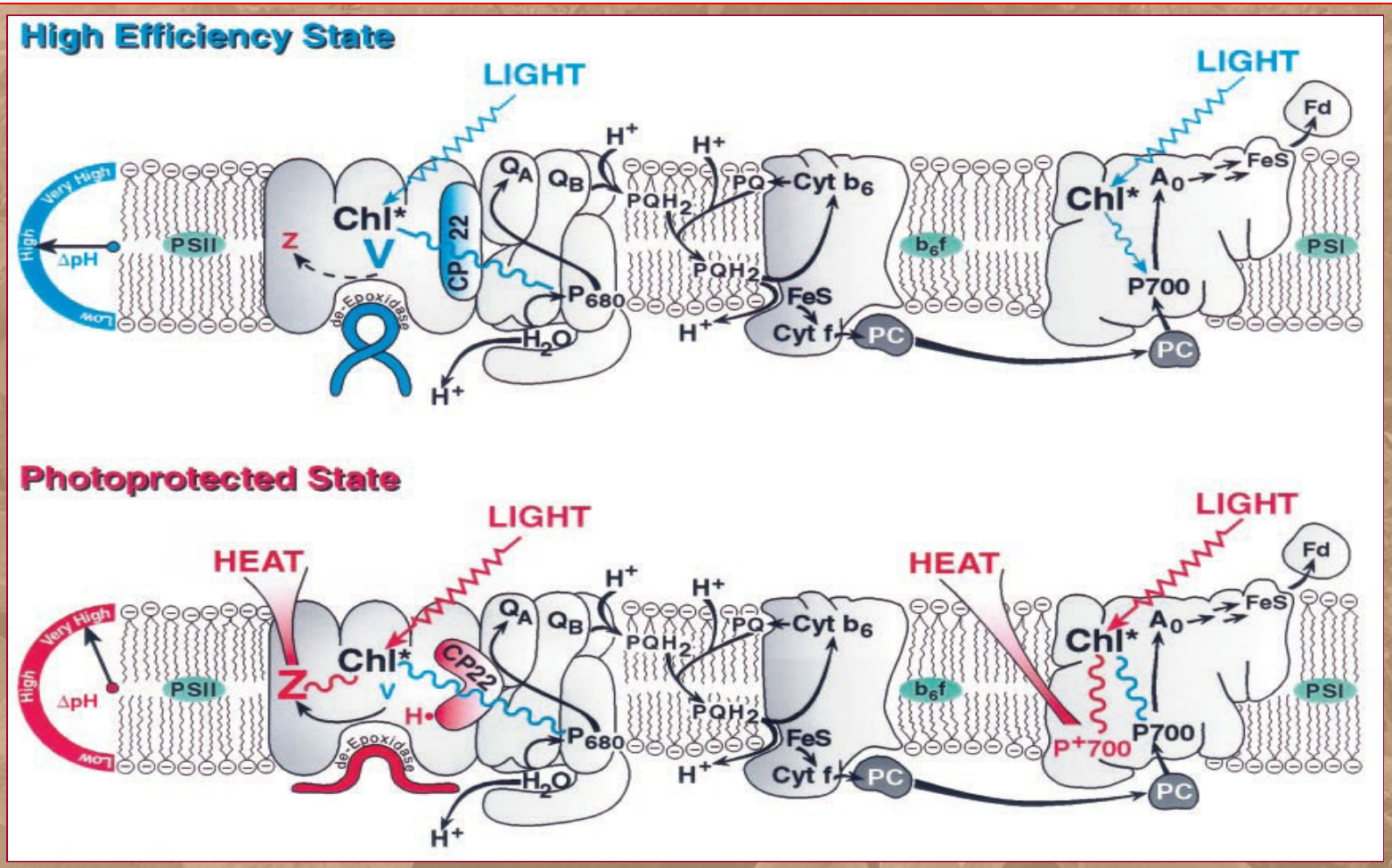
Энергия S_1 <u>выше</u> S_1 хлорофилла

Развлечения господ инженеров. Генных…

Колонии *E.coli*, экспрессирующие гены биосинтеза соответствующих каротиноидов.



Фотозащита. «Переключение» виолоксантиновой системы.

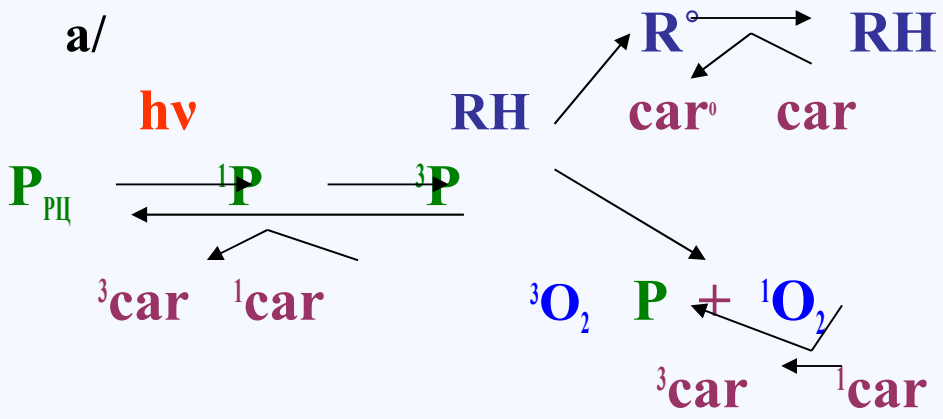


Виолоксантин-деэпоксидаза, 43 kDa, тример, pH 7 – неактивна, pH 5 – активна. Т.к. она находится со стороны люмена, то может «обслуживать» только одно кольцо виолаксантина. Для изменения двух сторон каротиноидов нужен их поворот – флип-флоп, что редко. Этому способствует MGDG – моногалактозил-диглицериды. При повышении их доли в мембране с 5% до 30% реакция эпоксидации увеличивается с 0 о 100%. Они формируют гексагональные кластеры в мембране.

Функции каротиноидов

1. Антенны (400 – 500 нм)
2. Структурная (организация ССК)
3. Фотопротекторная (виолаксантиновый цикл)
4. Защита от УФ и высоких интенсивностей света

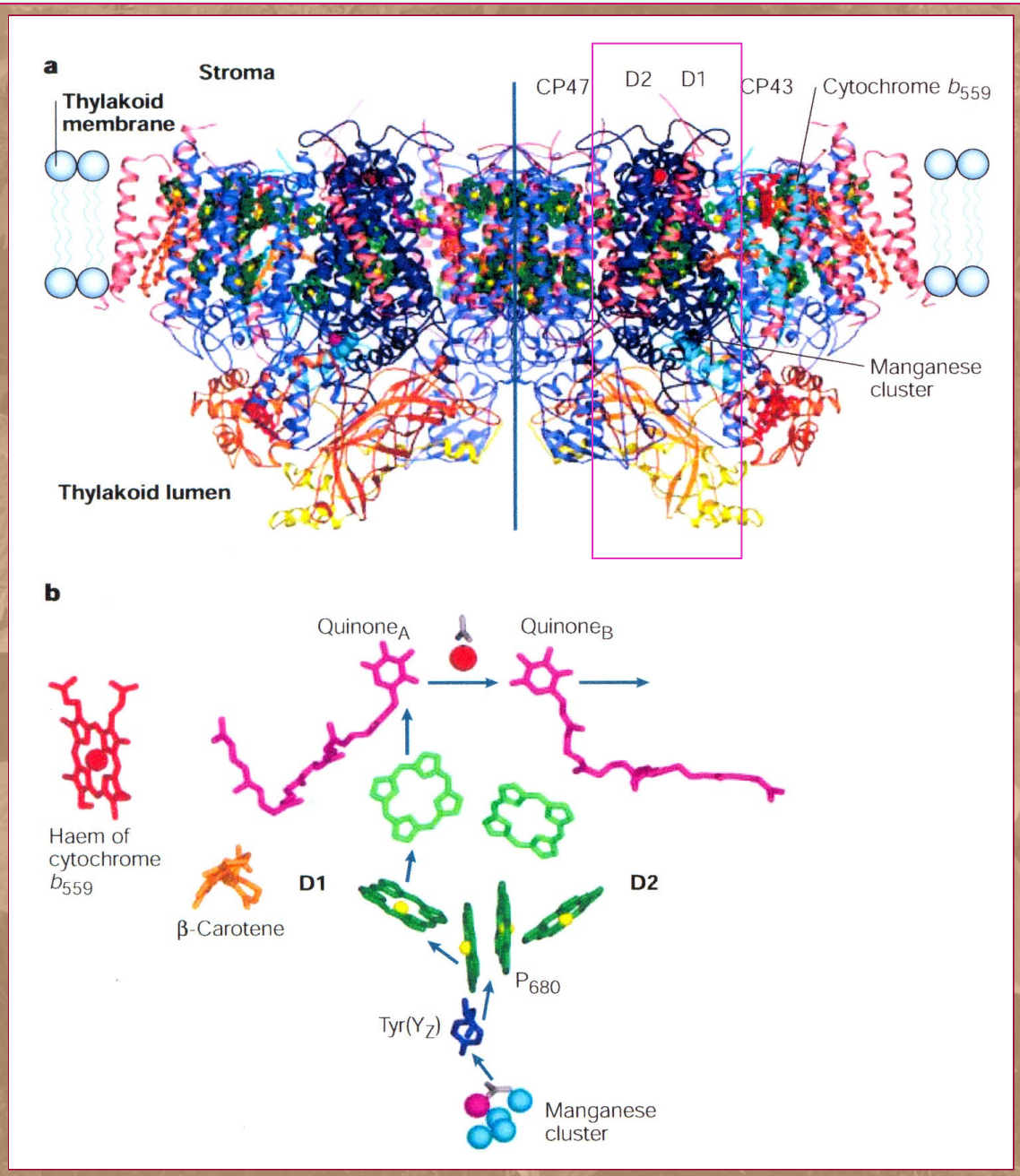
a/



b/ $car + P^+_{680} \longrightarrow car^+ + P_{680}$ («жертвенная»)

5. Биосинтез сигнальных молекул (Абсцизовая кислота, АБК)

Структура фотосистемы II в «реальном виде».



Хлорофилл способен к окислительно-восстановительным превращениям. «Реакция Красновского»

1) Д - $(Хл\text{-}Хл)_{680}^{*}$ - А

2) Д - $(Хл\text{-}Хл)_{680}^{+}$ - $А^{-}$

3) $Д^{+}$ - $(Хл\text{-}Хл)_{680}$ - $А^{-}$

Кванты света запускают последовательность окислительно-восстановительных реакций на внутренней мембране хлоропласта

$h\nu$

Донор $\bar{e}$ → Хлорофилл

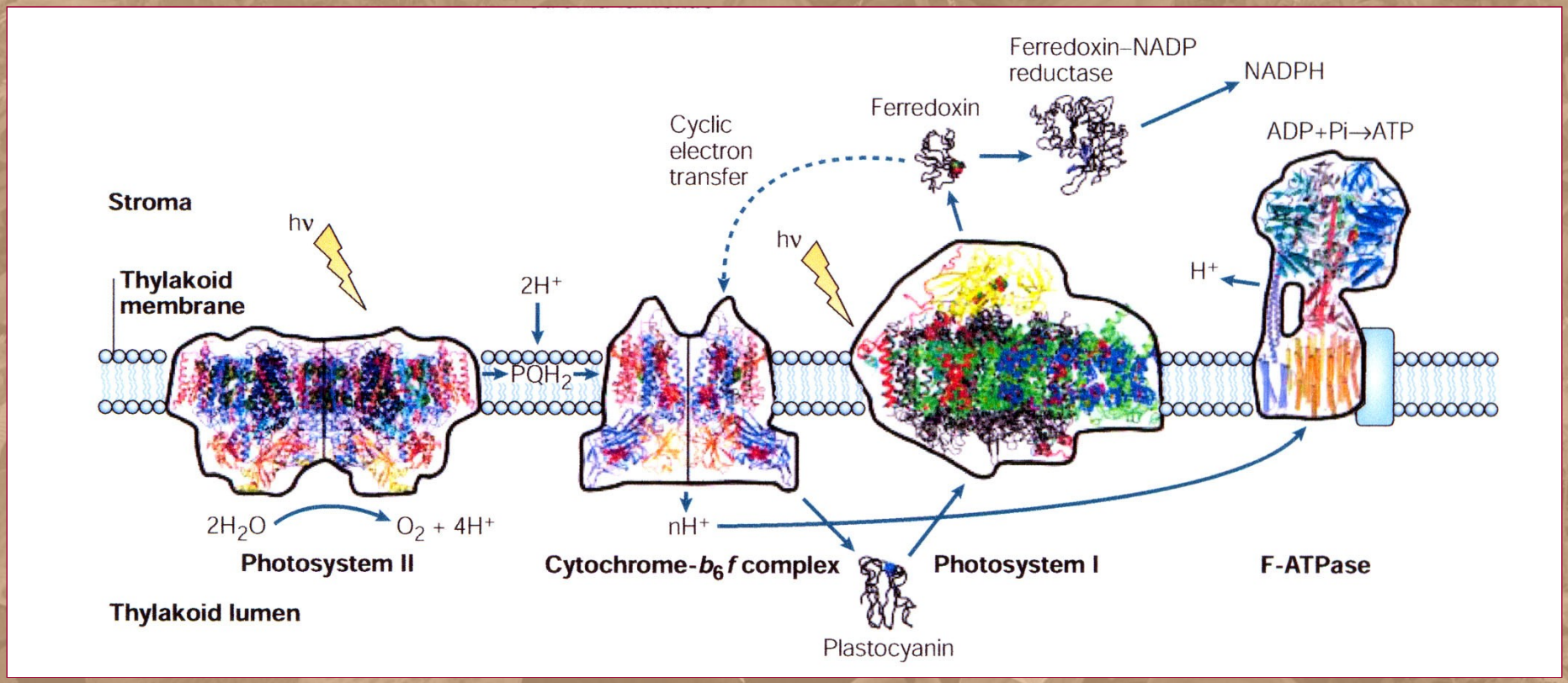
Акцептор $\bar{e}$

↓

ЭТЦ

Электрон-транспортная цепь ФС

Организация фотосинтетического аппарата, «реальная картинка».



Организация ЭТЦ фотосинтетического аппарата

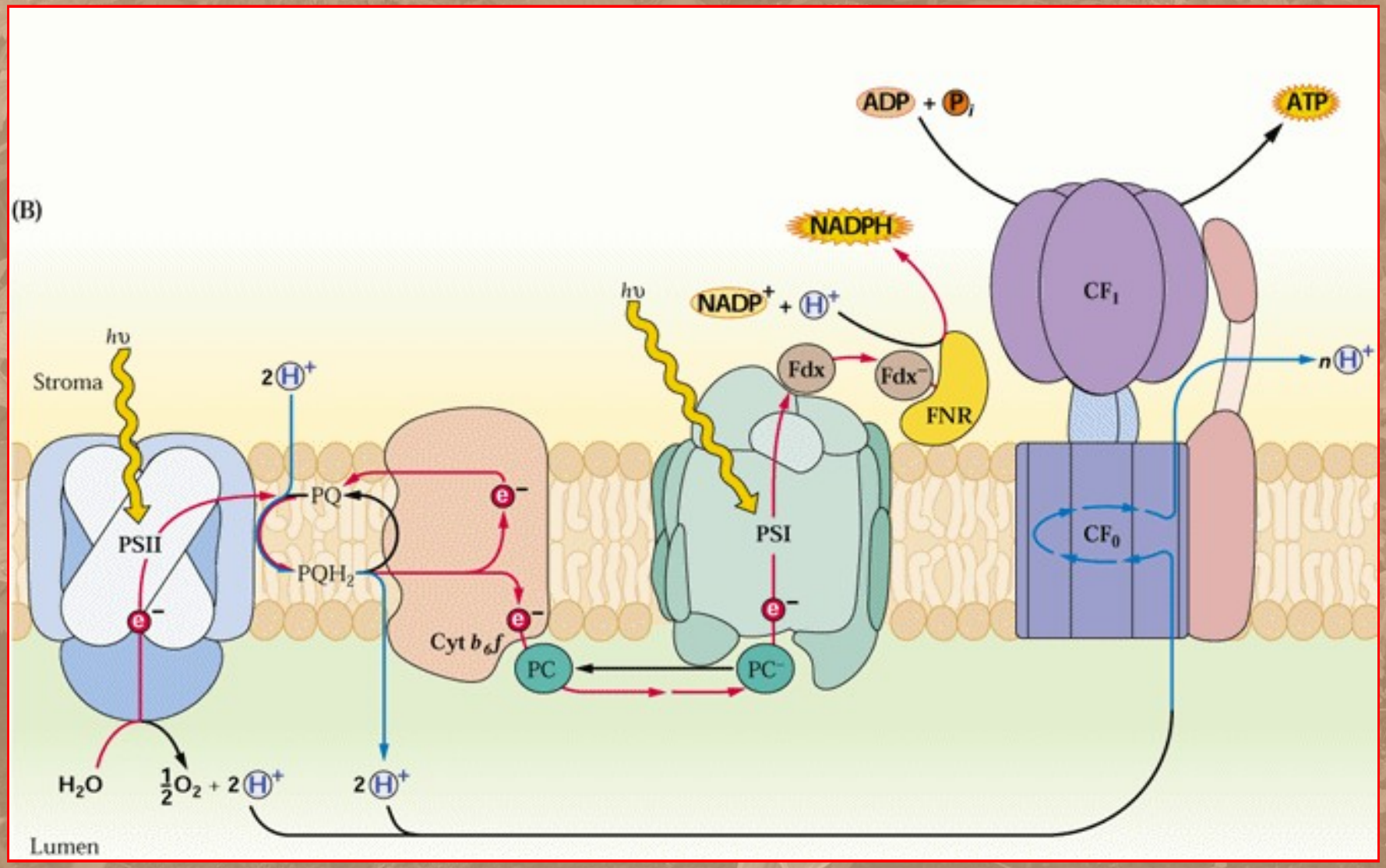
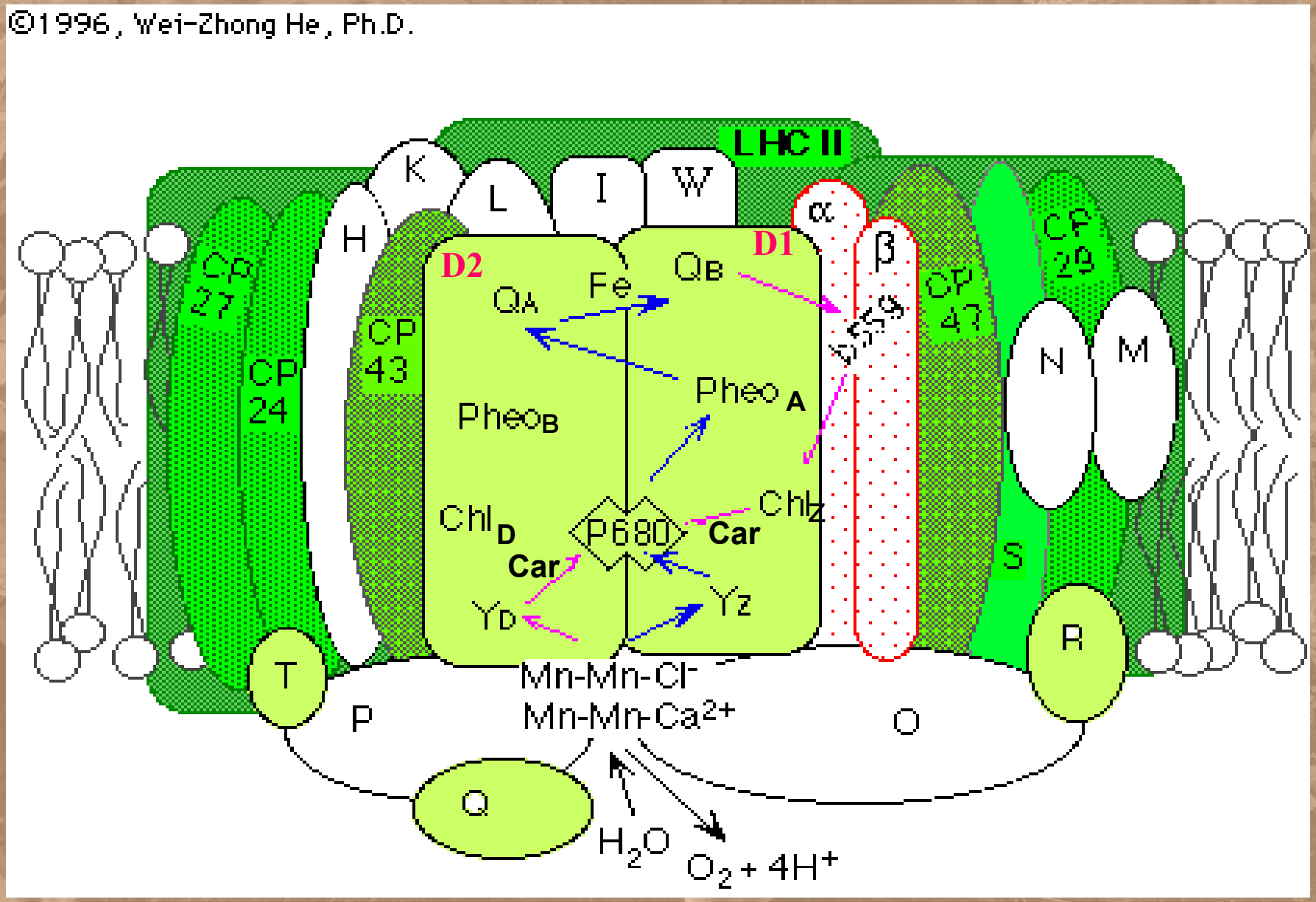
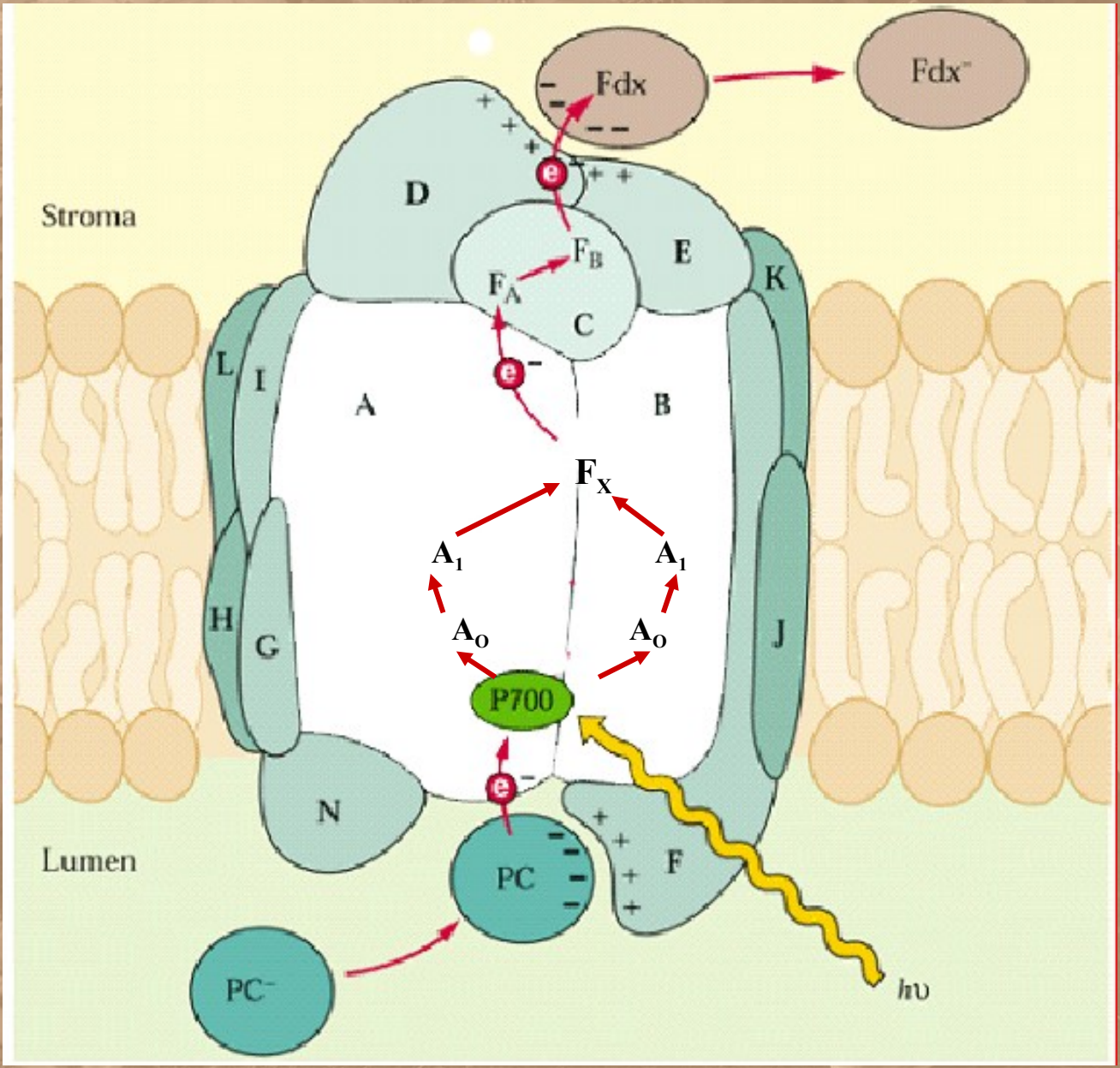


Схема структуры фотосистемы II с антенными комплексами.



Структура RC фотосистемы I



13 белков:

A – 83 kDa, 751 а-к
B - 82,5 kDa, 735 а-к
Гетеродимер, на нем:
P_{700}, A_0, A_1, F_x

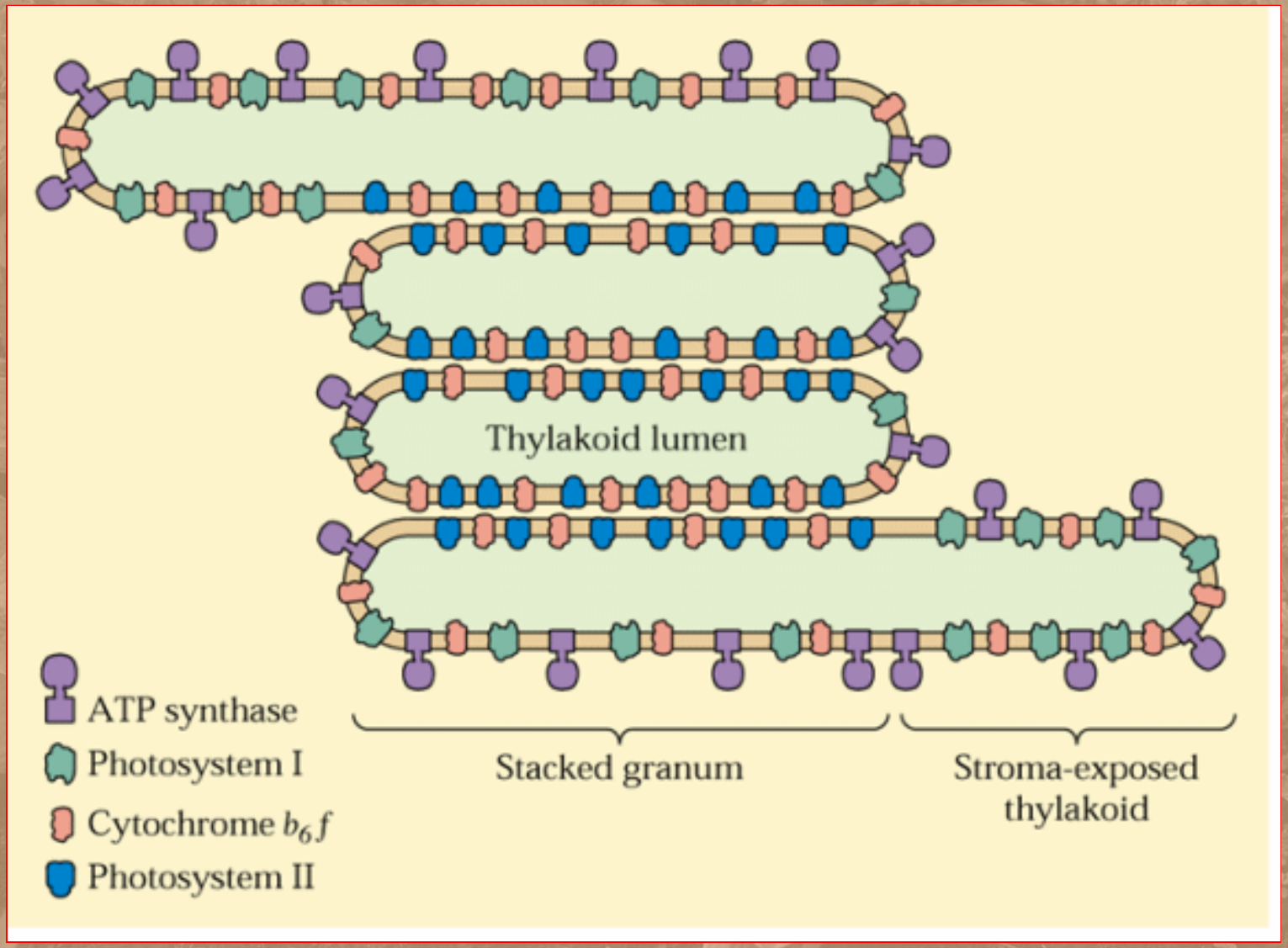
C – 8,9 kDa, - F_A, F_B

D (19 kDa),

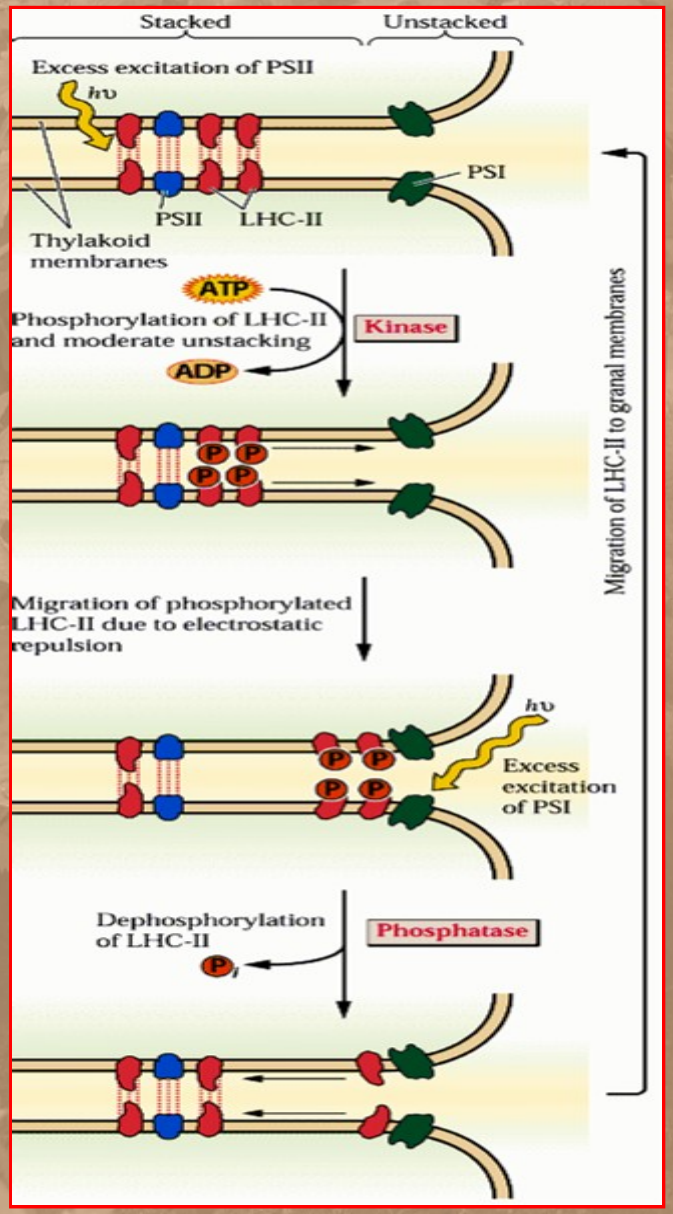
E – связь с Fd

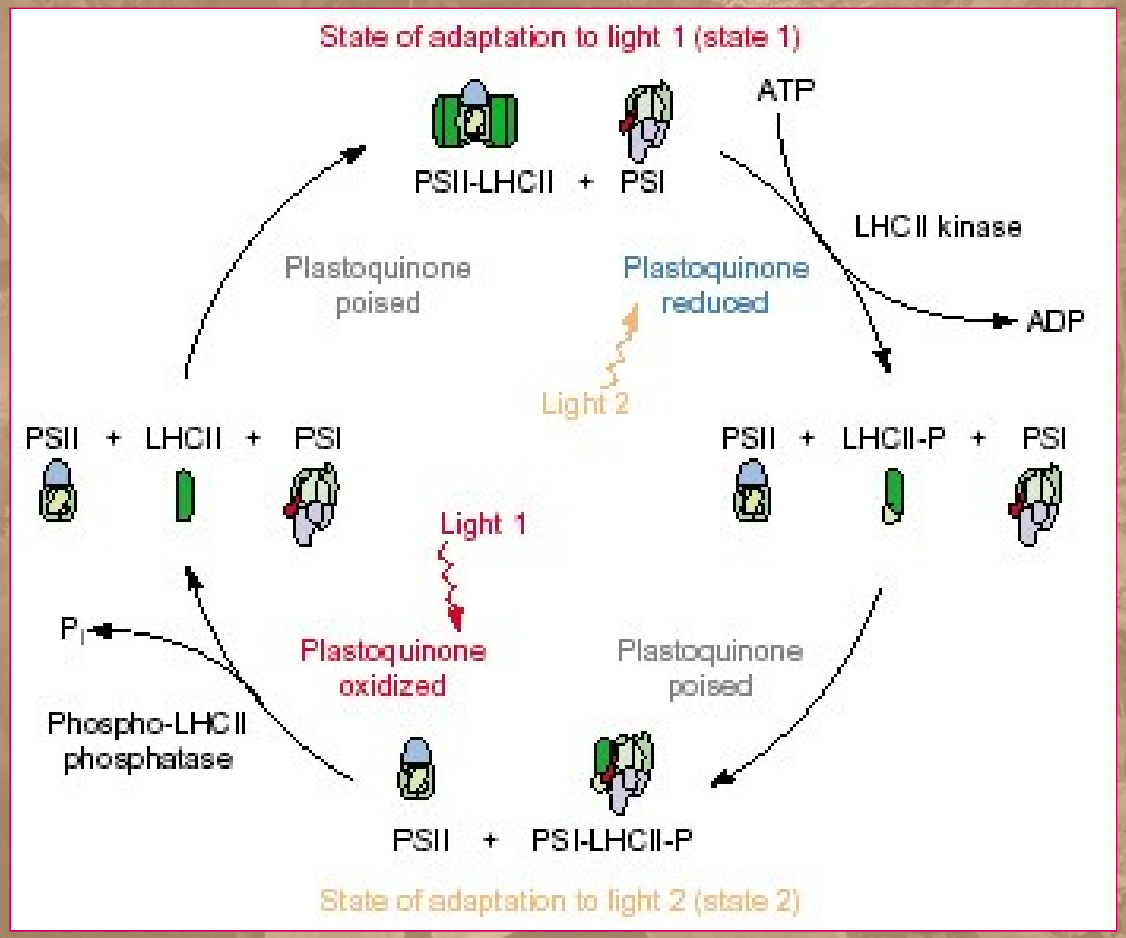
F (19 kDa) - связь с Pc

Гетерогенная организация тилакиодный структур

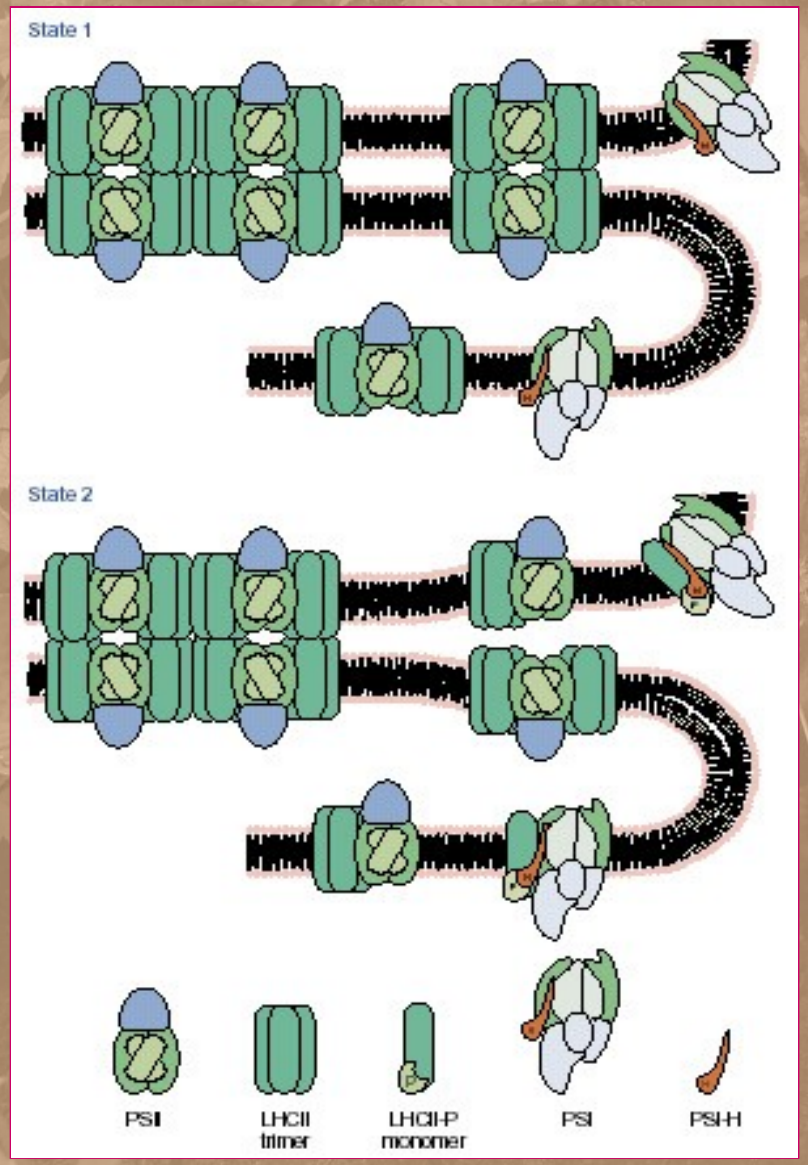


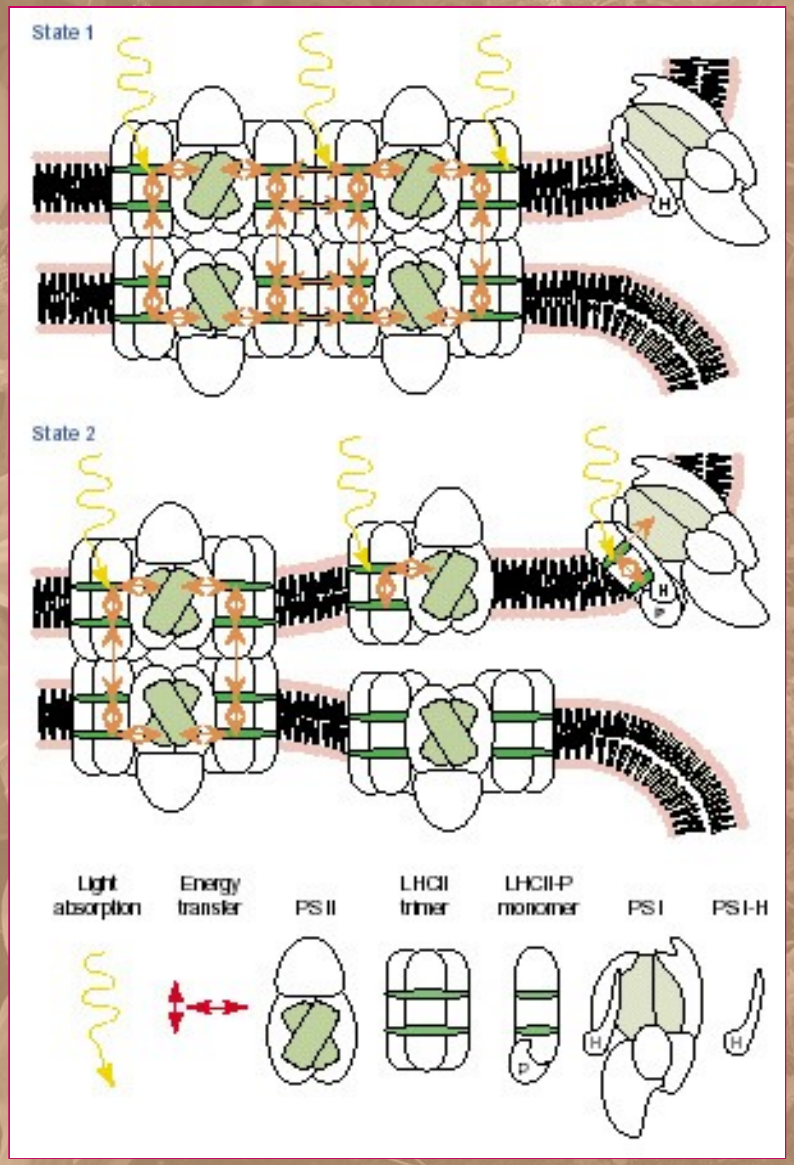
LHC II - подвижный светособирающий комплекс



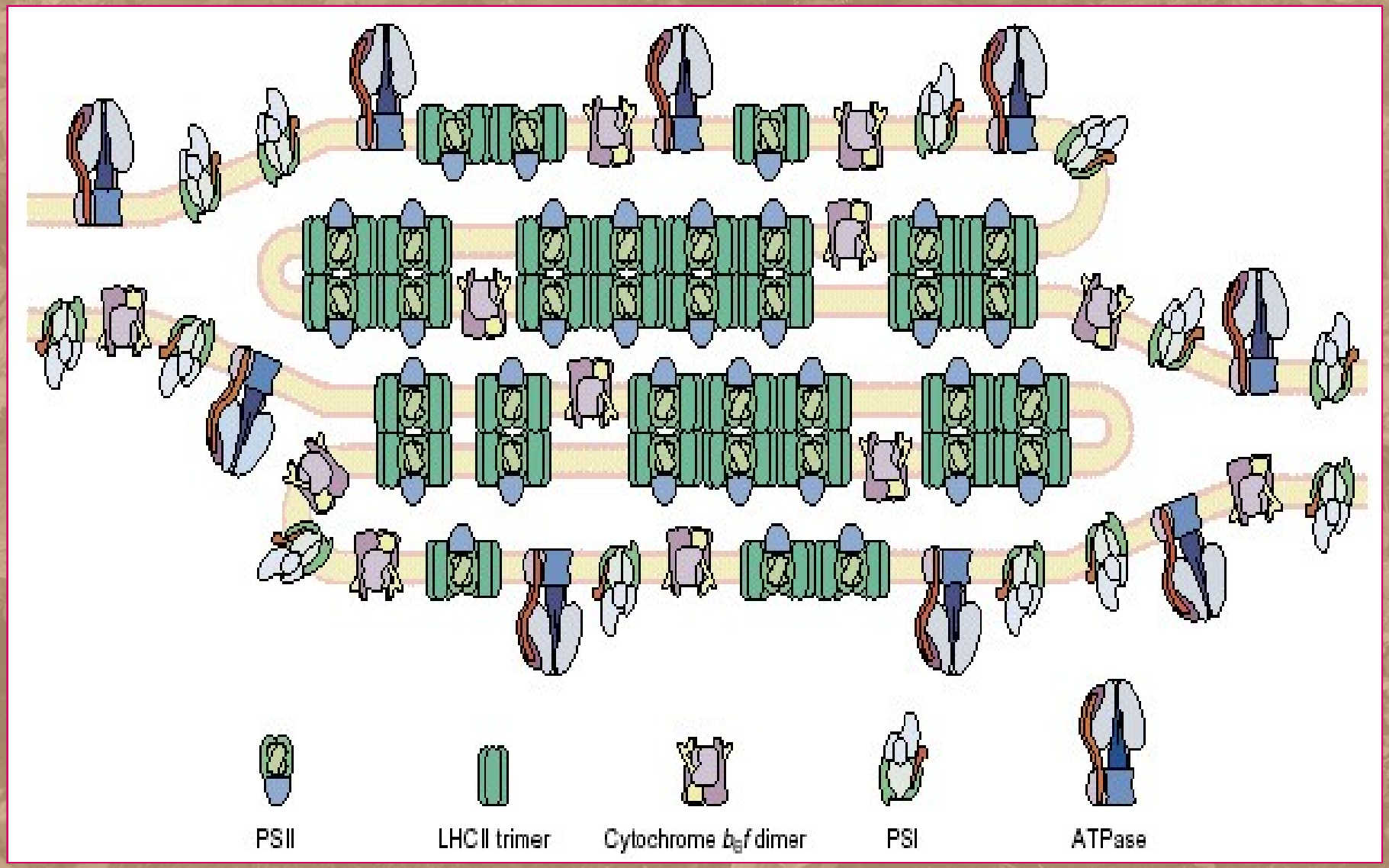


Гетерогенная организация тилакиодных структур

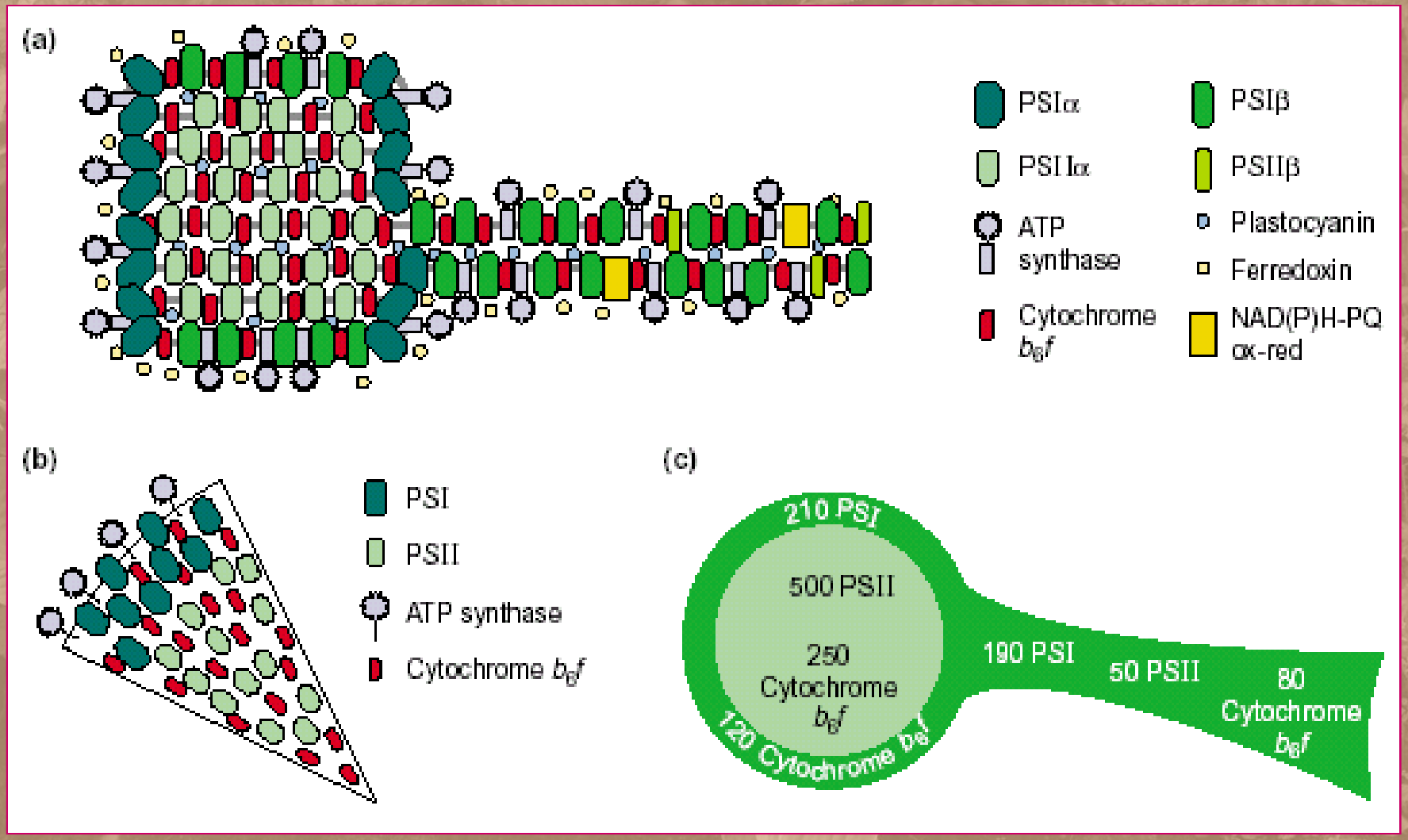




Гетерогенная организация тилакиодный структур



Гетерогенность расположения компонентов ФСА в тилакоидах



Фотовыцветание

Hosta
‘Golden Haze’

Hosta
‘Piedmont Gold’

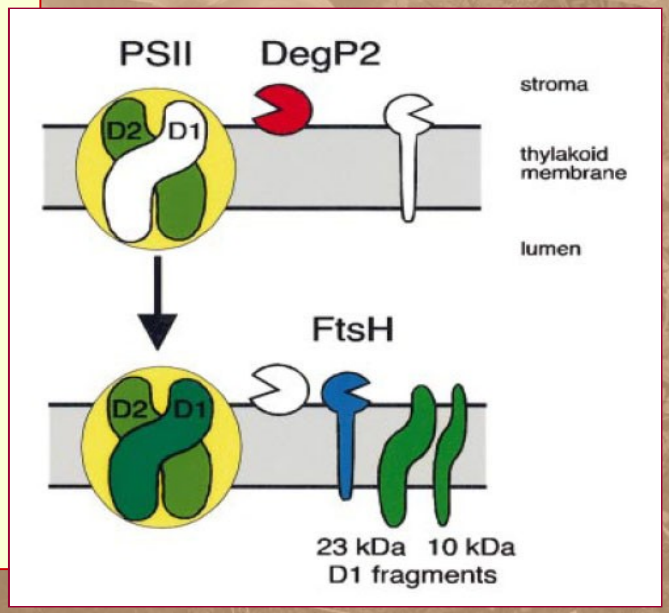
Hosta sieboldiana
‘Elegans’

D1 белок – «камикадзе» растительной клетки

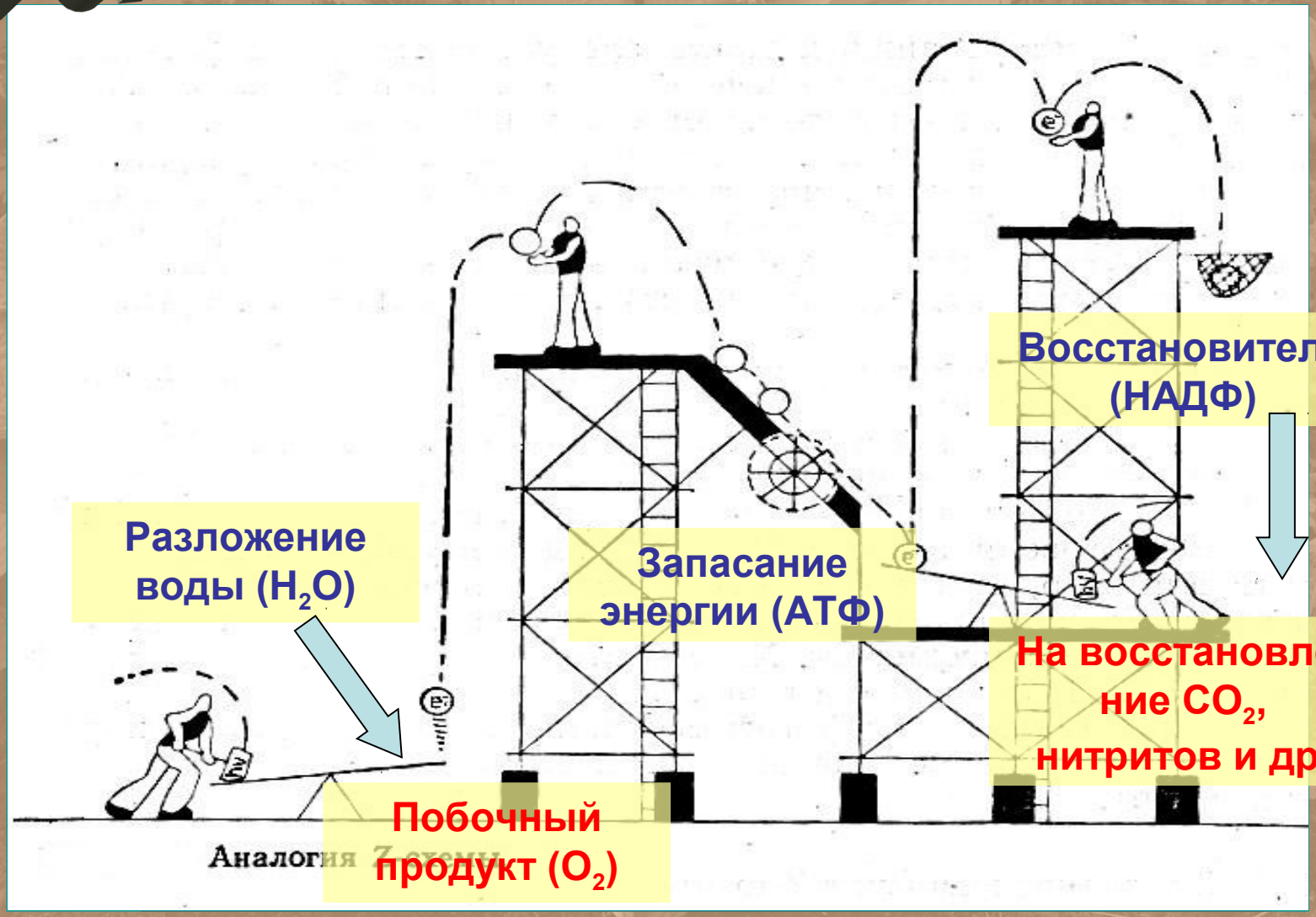
Интенсивность синтеза D1 белка - 50% от всех синтезируемых в хлоропласте белков, тогда как его доля – 0,1% от белков хлоропласта

- **Разборка ФС II:** уходят белки OEC, снимаются атомы Mn, отсоединяются CP43, CP47
- **Удаление «испорченного» белка:** «отгрызаются» выступающие из мембраны участки D1 белка (работает специальная протеаза degP2), специальный белок «выталкивает» его останки из мембраны
- **Синтез нового D1 белка:** синтез идет в ламеллах, процессинг (удаляется N-концевой метионин, оставшийся треонин ацетилируется, этот треонин может обратимо фосфориллироваться).
- **Миграция D1 белка в граны:** белок пальмитируется и в таком виде мигрирует в граны.
- **Обратная сборка ФС II**

Время «полужизни» D1 белка – 30 минут

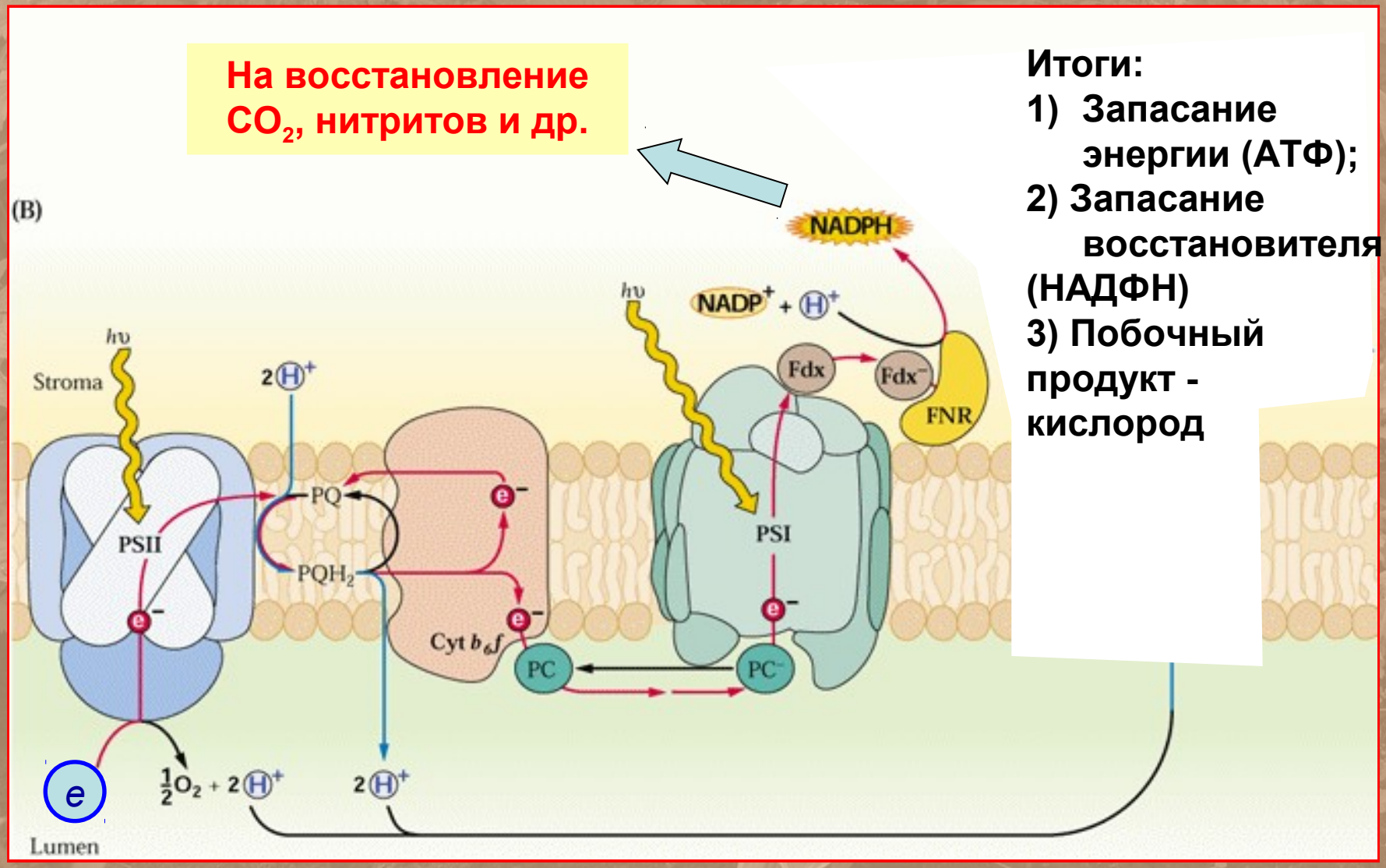


Z-схема фотосинтеза



Нециклический транспорт электронов

На восстановление CO_2, нитритов и др.



Итоги:

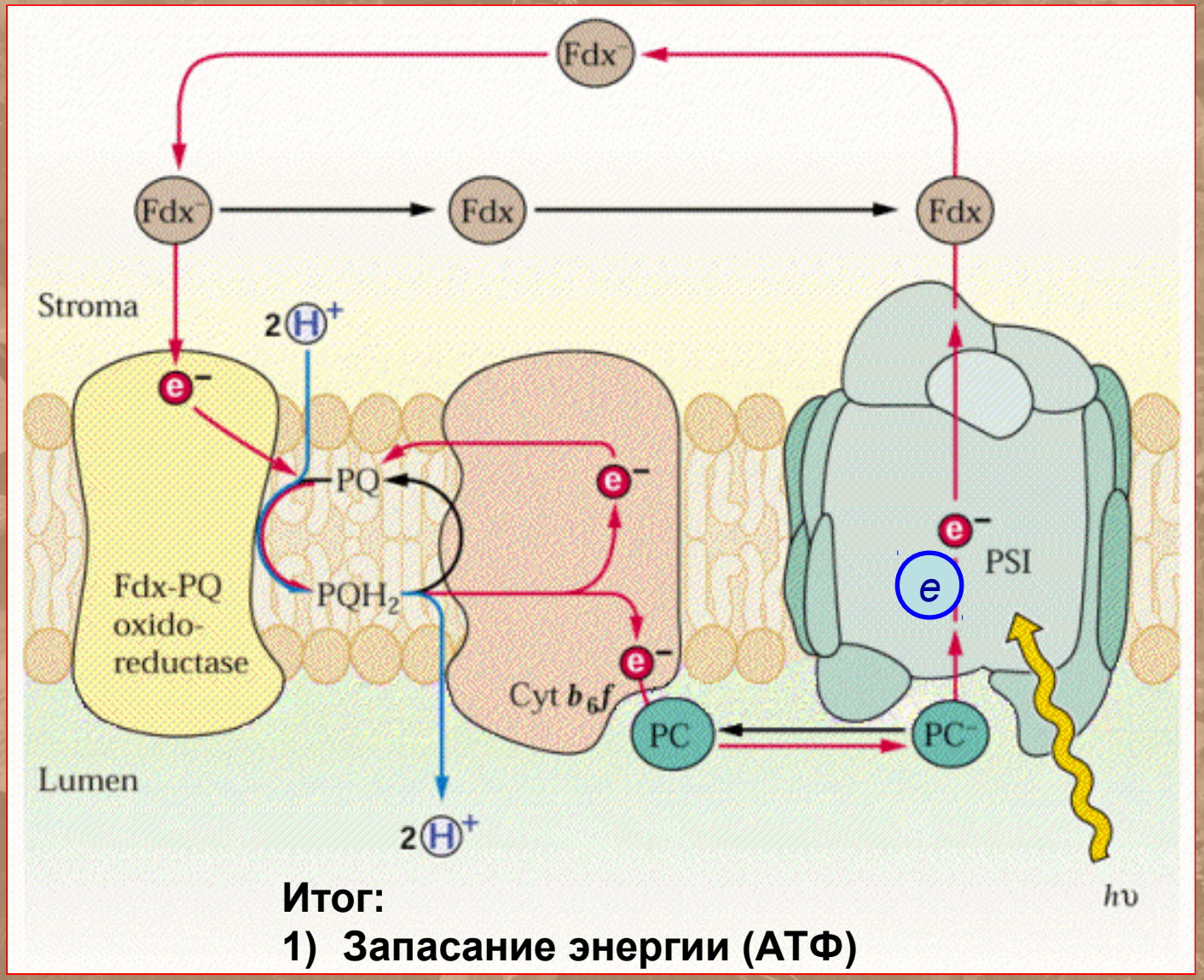
1) **Запасание энергии (АТФ);**
2) **Запасание восстановителя (НАДФН)**
3) **Побочный продукт - кислород**

Циклический транспорт электронов

Много света + мало воды

Устьица закрываются

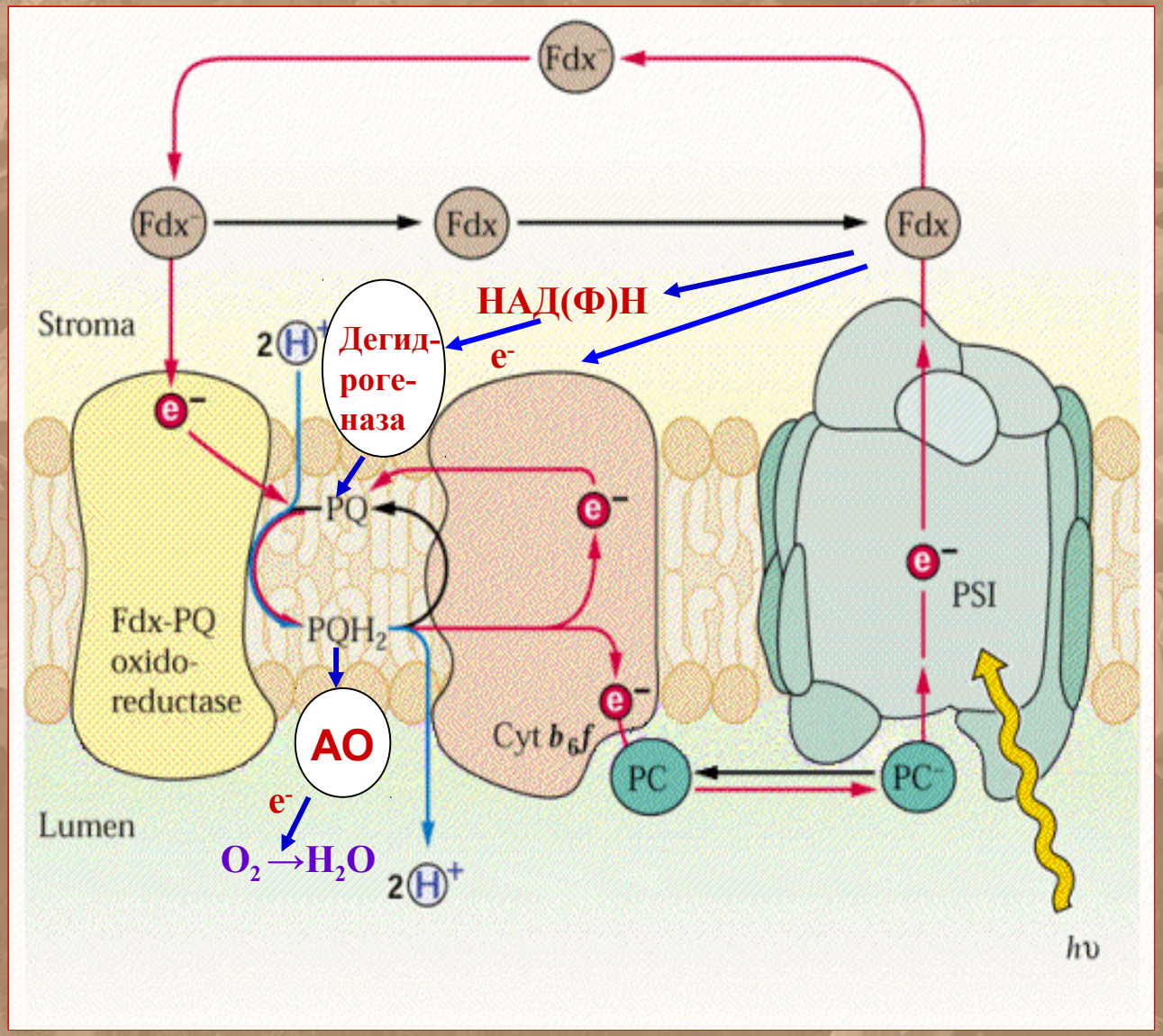
Много восстановителей, но нет углекислого газа!



Итог:

1) **Запасание энергии (АТФ)**

Циклический транспорт электронов и хлоропластное дыхание



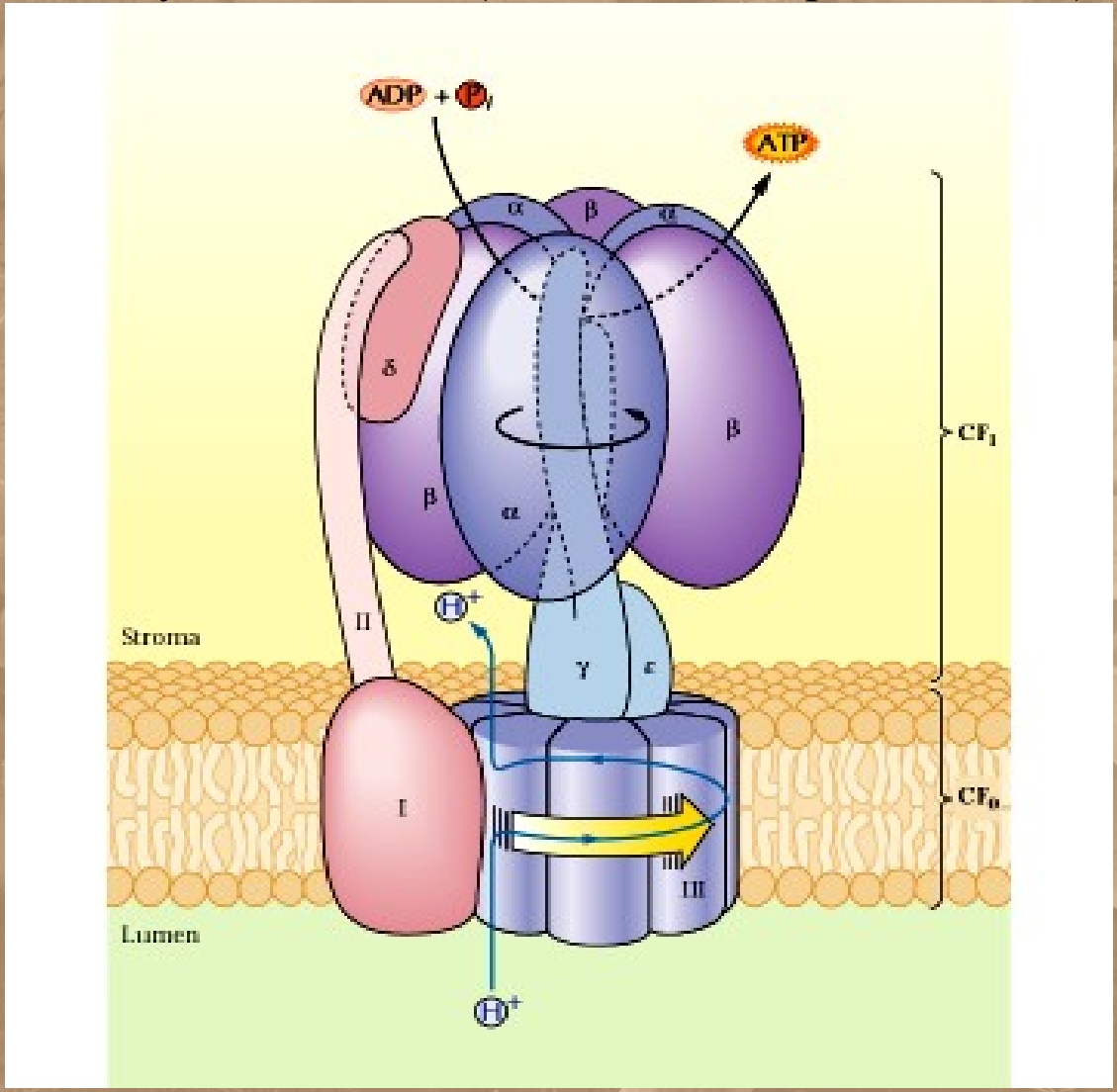
В мембранах тилакоидов обнаружена НАД(Ф)-дегидрогеназа и оксидаза, гомологичная АО митохондрий. Сброс энергии или атавизм?

Механизмы регулирования и защиты ФСII от фотодеструкции

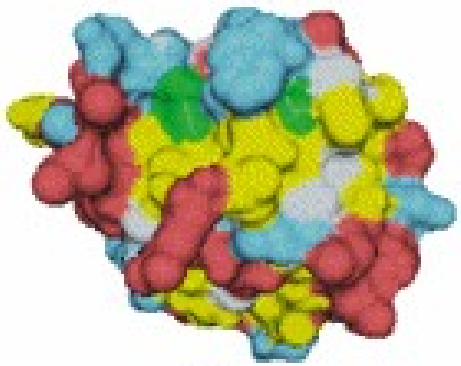
- ***нециклический поток***, регулирование мобильными антеннами;
- ***циклические потоки*** вокруг каждой фотосистемы;
- ***псевдоциклический транспорт*** электронов
- ***Хлоропластное дыхание - ?***
- ***виолоксантиновый цикл***
- ***«тушение» триплетного состояния хлорофилла каротиноидами***
- ***«обезвреживание» активных форм кислорода каротиноидами***
- ***каротиноиды «на заклание»***
- ***замена D1-белка***

АТФ-азный комплекс

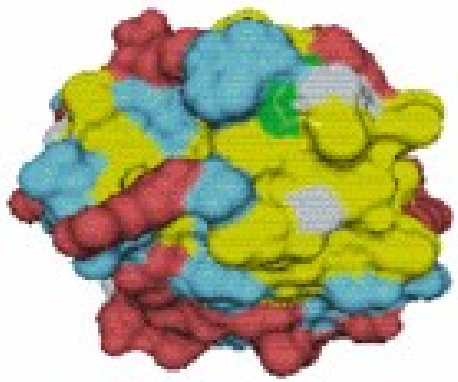
P.Boyer&J.Walker (нобелевская премия, 1997)



Тиоредоксин и глутатион – компоненты многих регуляторных Red-Ox реакций



Trx *f*



Trx *m*

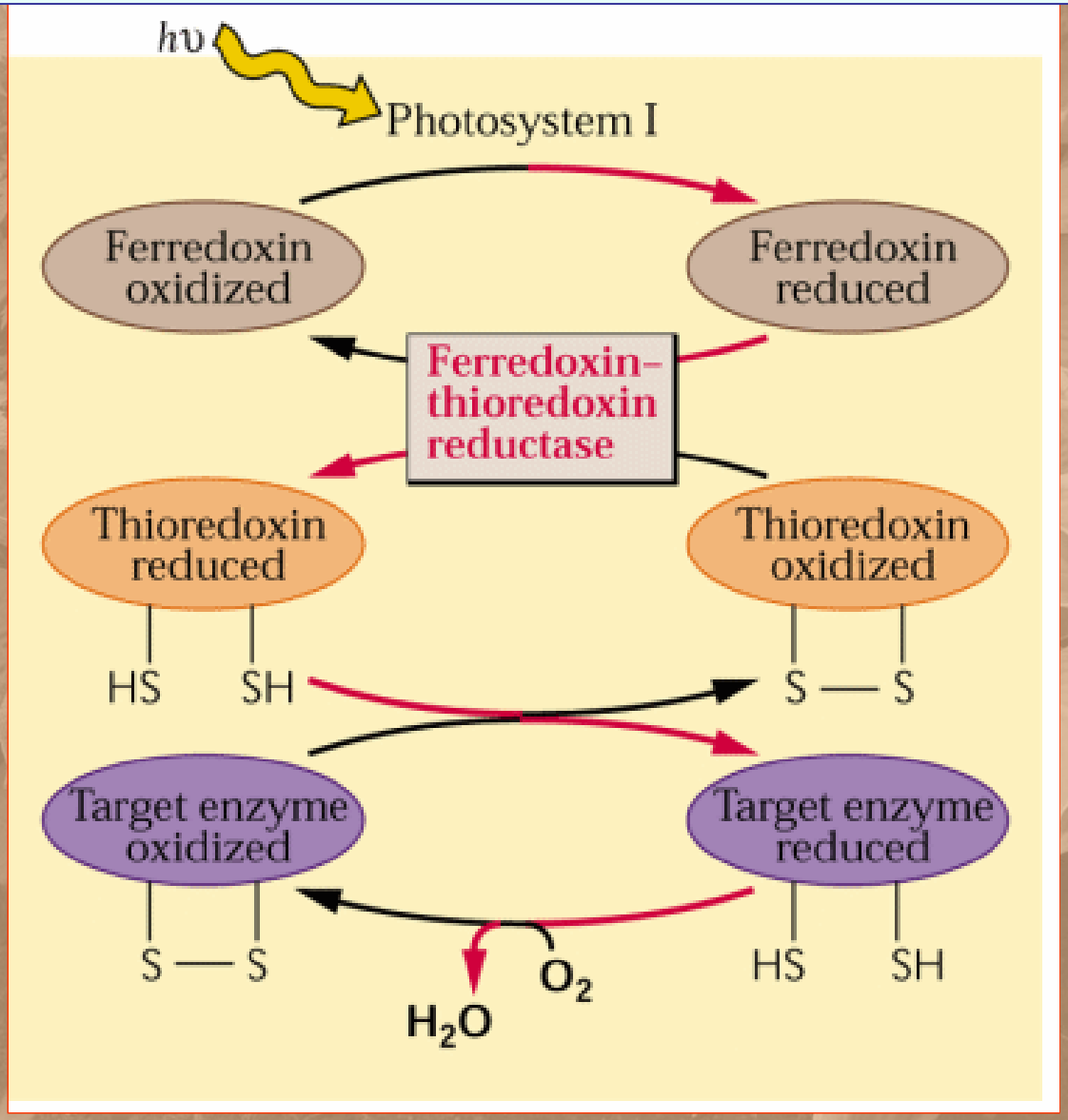
Тиоредоксины – небольшие белки, Red-Ox реакции – за счет SH-групп.

Глутатион: трипептид:

L-γ-глутамил-L-цистенил-глицин.

$$2GSH \leftrightarrow GS–SG + 2H^{+} + 2e^{-}$$

Тиоредоксин и глутатион – компоненты многих регуляторных Red-Ox реакций



Итог световой фазы фотосинтеза

Поток электронов	Участие фотосистем	Энергия (фото-)	Электроны (лито-)
Нециклический	ФСII + ФСI	$\Delta\mu H^+ \rightarrow$ АТФ	НАДФ**H** + O_2
Циклический	ФСI	$\Delta\mu H^+ \rightarrow$ АТФ	
Псевдо-циклический	ФСII + ФСI	$\Delta\mu H^+ \rightarrow$ АТФ	~~НАДФ**H**~~ + ~~O_2~~

(Авто-) CO_2 - ?