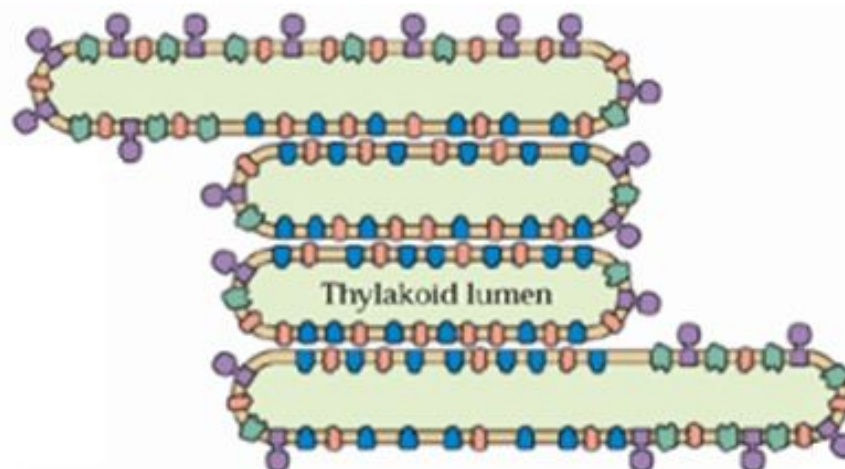
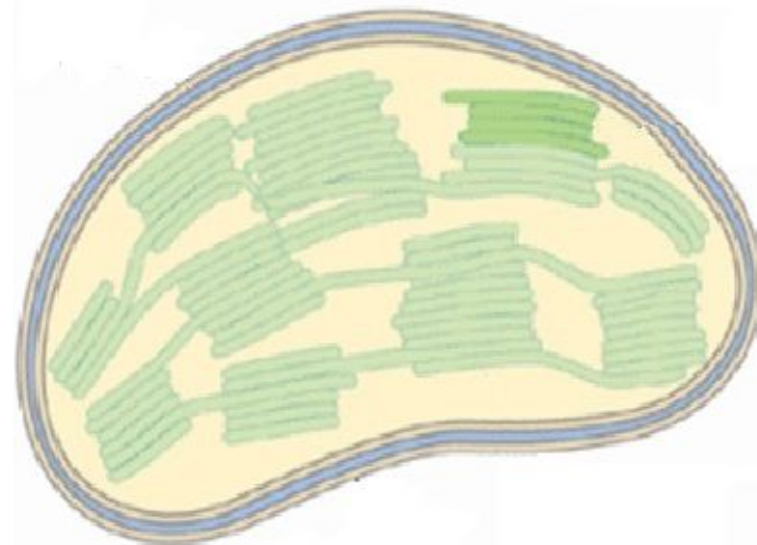
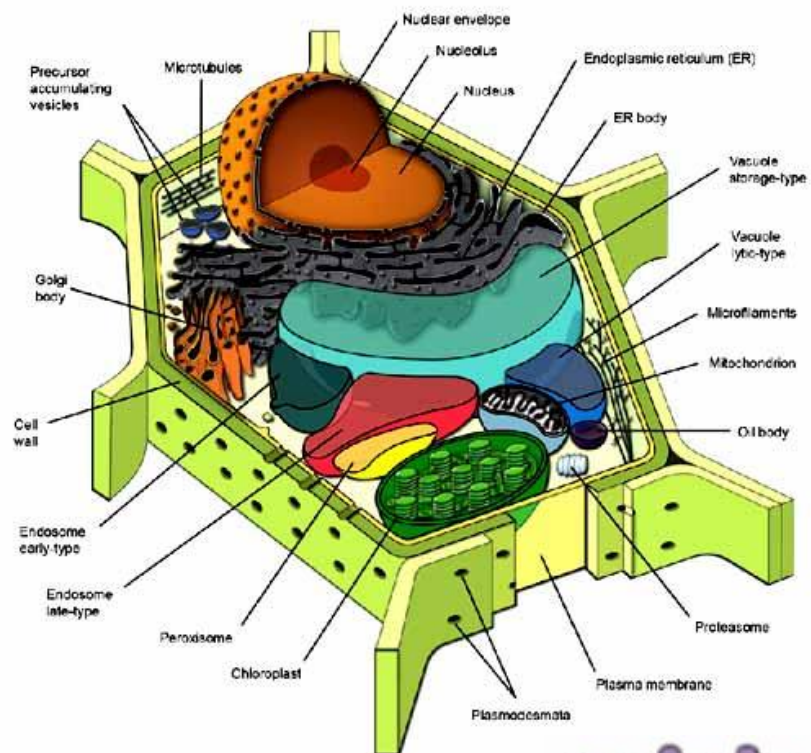


1. Хлорофиллы. Общие принципы организации молекулы. Основные этапы биосинтеза. Спектр поглощения хлорофиллов. Понятие о нативных формах. Энергетические переходы в молекуле хлорофилла. Белковые комплексы, содержащий хлорофилл. Миграция энергии. Окислительно-восстановительные реакции с участием хлорофилла. Продукция активных форм кислорода.
2. Каротиноиды. Общее представление о биосинтезе. Протекторная роль каротиноидов в фотосистемах. Виолаксантиновый цикл и его роль в регуляции распределения энергии. Защитная функция каротиноидов. Каротиноиды как предшественники АБК. Экологическая роль каротиноидов.
3. Продукция активных форм кислорода с участием возбужденного хлорофилла. Экологические факторы, способствующие образованию синглетного кислорода. Защитные механизмы. Роль виолаксантинового (ксантофиллового) цикла в регуляции распределения энергии квантов света.
4. Антенные комплексы. Подвижные и неподвижные комплексы. Фикобилисомы. Фикобилины как дополнительные ферменты фотосинтеза у водорослей и цианобактерий. Нативные формы хлорофиллов в антенных комплексах. Понятие о фотосинтетической единице. Факторы, влияющие на ассоциацию светособирающего комплекса с ФС II и ФС I.
5. Строение и функционирование ФС I. Ассоциация и диссоциация с подвижным светособирающим комплексом. Кооперация работы ФС I и ФС II. Локализация ФС I в мембране тилакоидов.
6. Строение и функционирование фотосистемы II. Водородокисляющий комплекс и реакции образования кислорода. Работа реакционного центра. Участие ФС II в нециклическом потоке e^- . Работа ФС II в циклическом режиме. Локализация ФС II и взаимодействие со светособирающим комплексом.
7. Нециклический, циклический и псевдоциклический транспорт электрона. Последовательность переносчиков. Цикл вокруг фотосистемы II. Реакция хлорордыхания как регуляция редокс-статуса пула пластохинонов. Подвижные переносчики в составе комплексов. Одно- и двухэлектронные переносчики.
8. Взаимосвязь между фотосинтетической функцией и ультраструктурой хлоропластов. Локализация белковых комплексов на мембранах тилакоидов (ССК, ФСII, ФСI, цитохром-b/f-комплекс, АТФ-синтаза). Переключение с нециклического на циклический поток электронов по ЭТЦ фотосинтеза и связанное с ним изменение локализации комплексов.

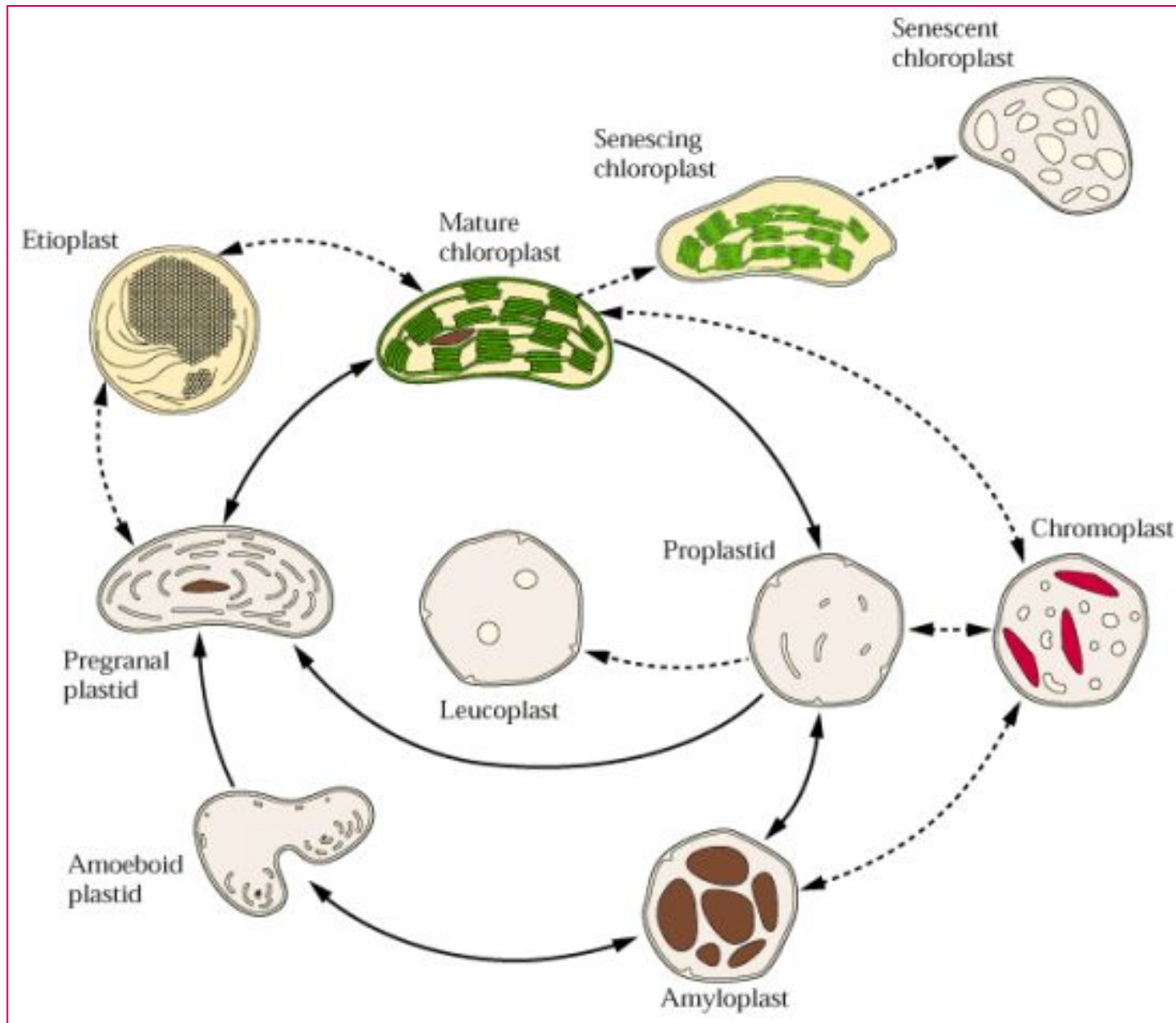


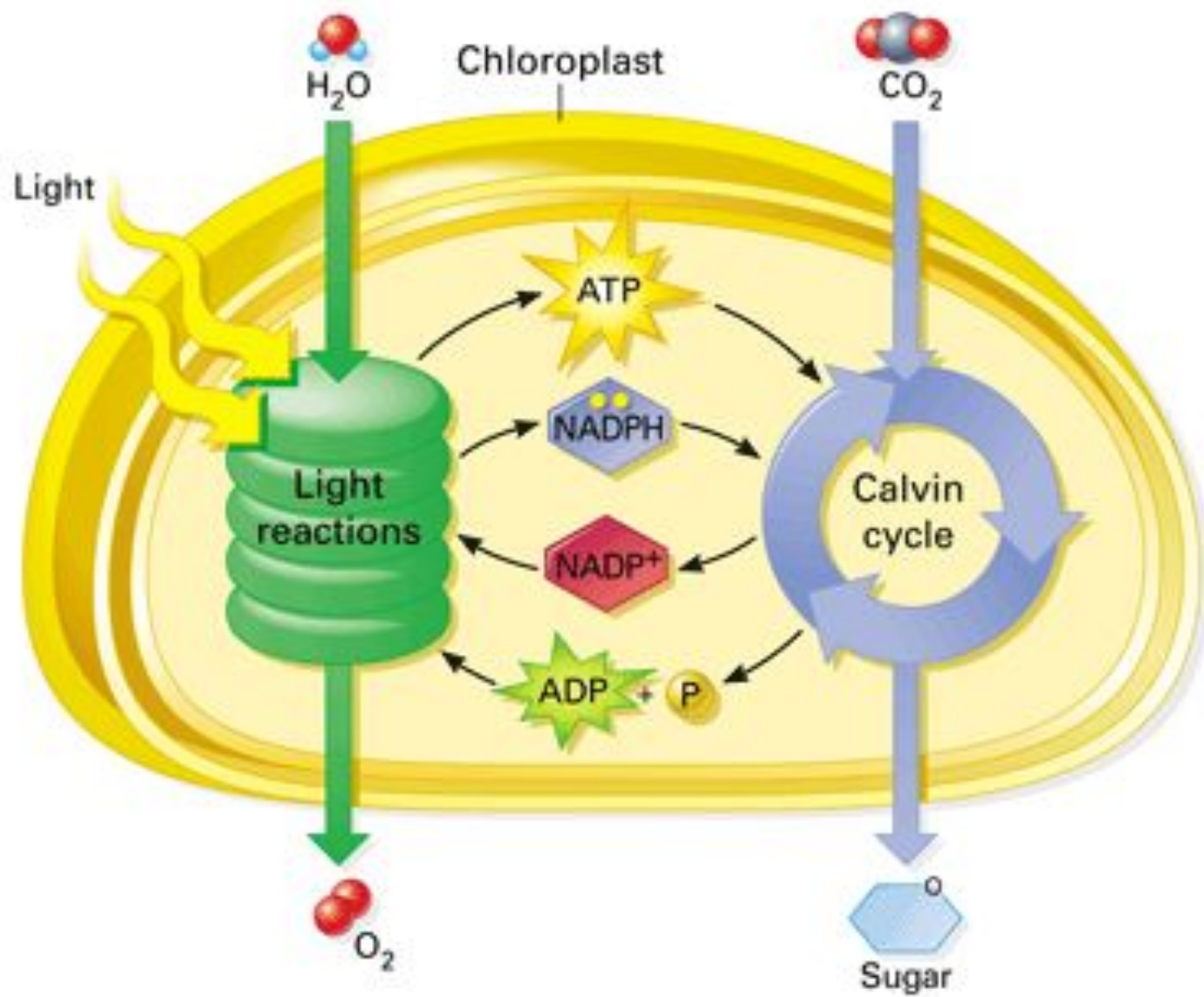
Функции пластид

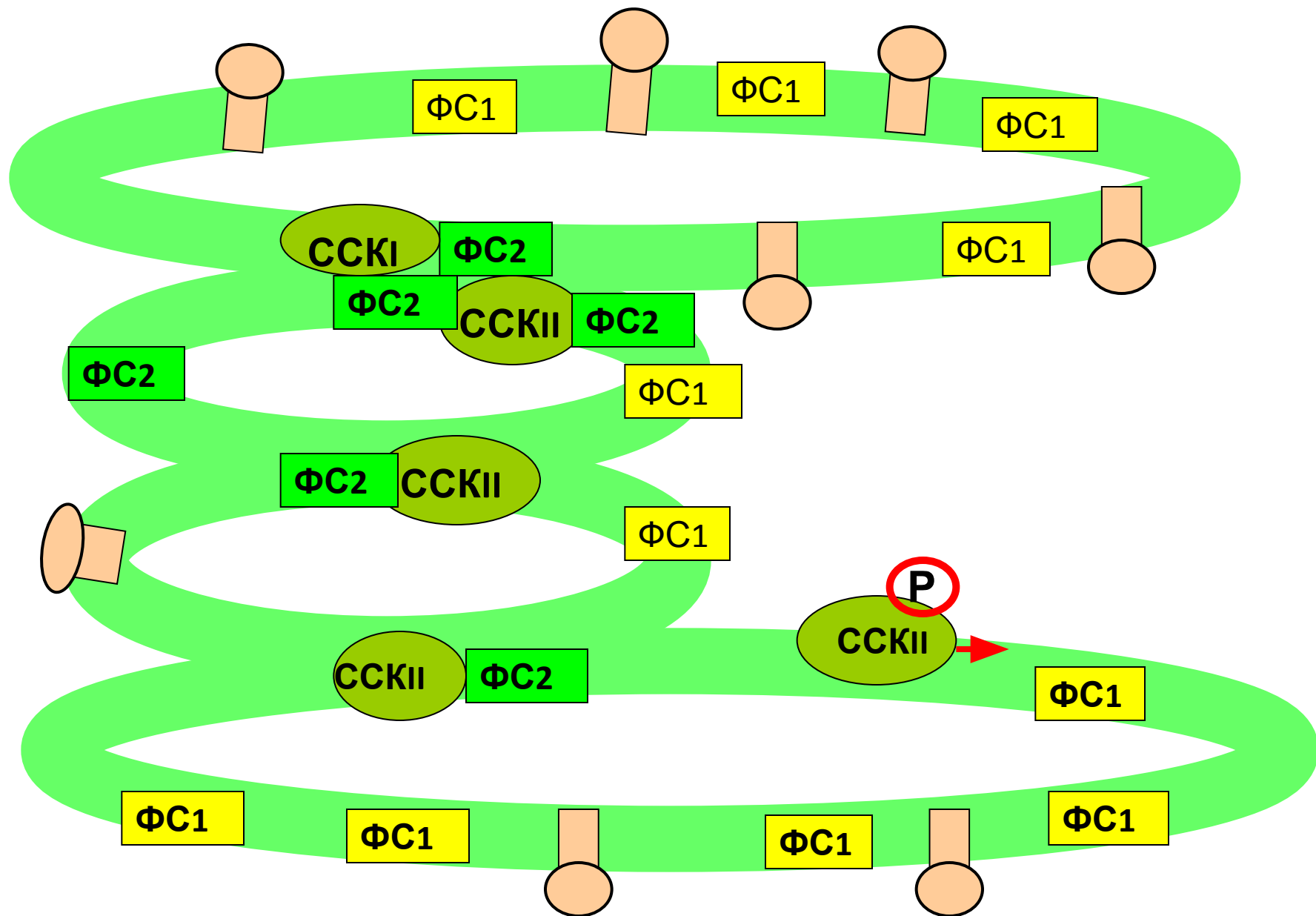
- **Фотосинтез – NB**
- **Синтез:** все жирные кислоты, многие аминокислоты, синтез пуринов и пиримидинов, альтернативный путь синтеза изопреноидов (в том числе в спецпластидах – лейкопластах), шикиматный путь (параллельно цитозолю)
- **Восстановление** нитритов, сульфатов
- **Запас** (крахмал) – временный (хлоропласты), долгосрочный (амилопласты)
- **Экологические** – окраска плодов, цветков (хромопласты – каротиноиды).

**Пластиды – «фабрика горячих и вредных производств»
растительной клетки**

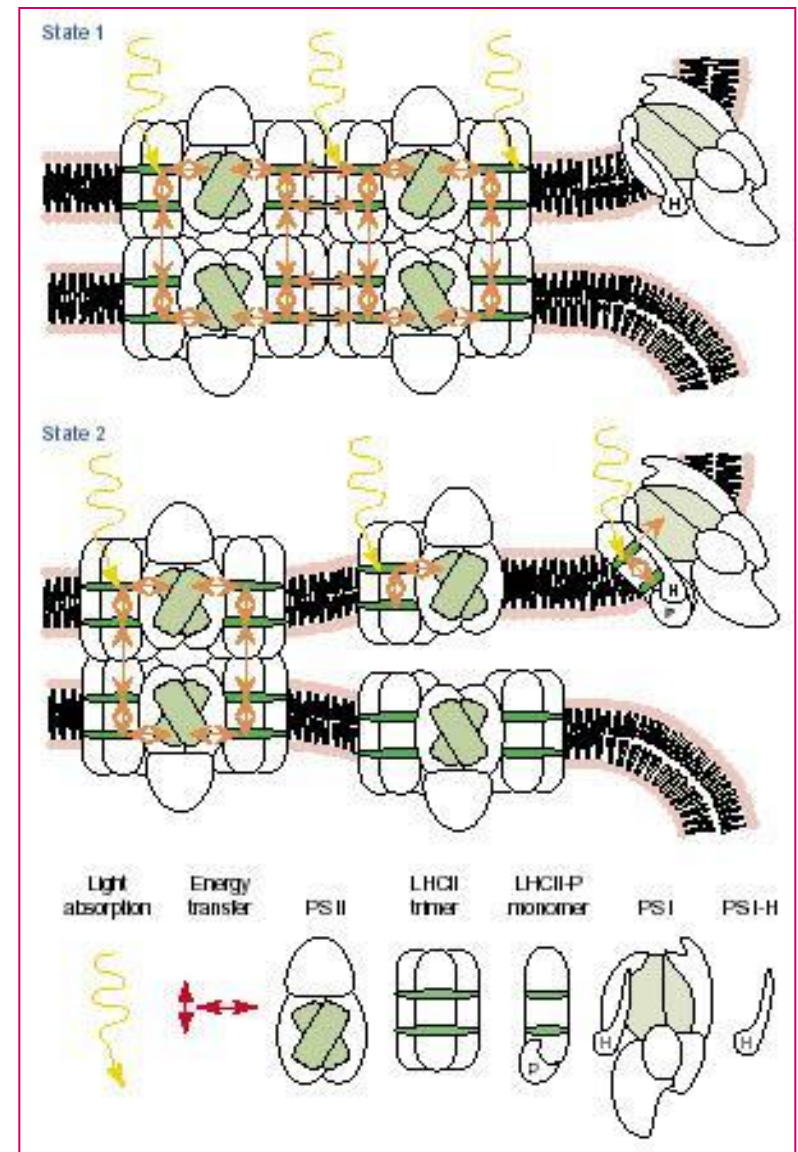
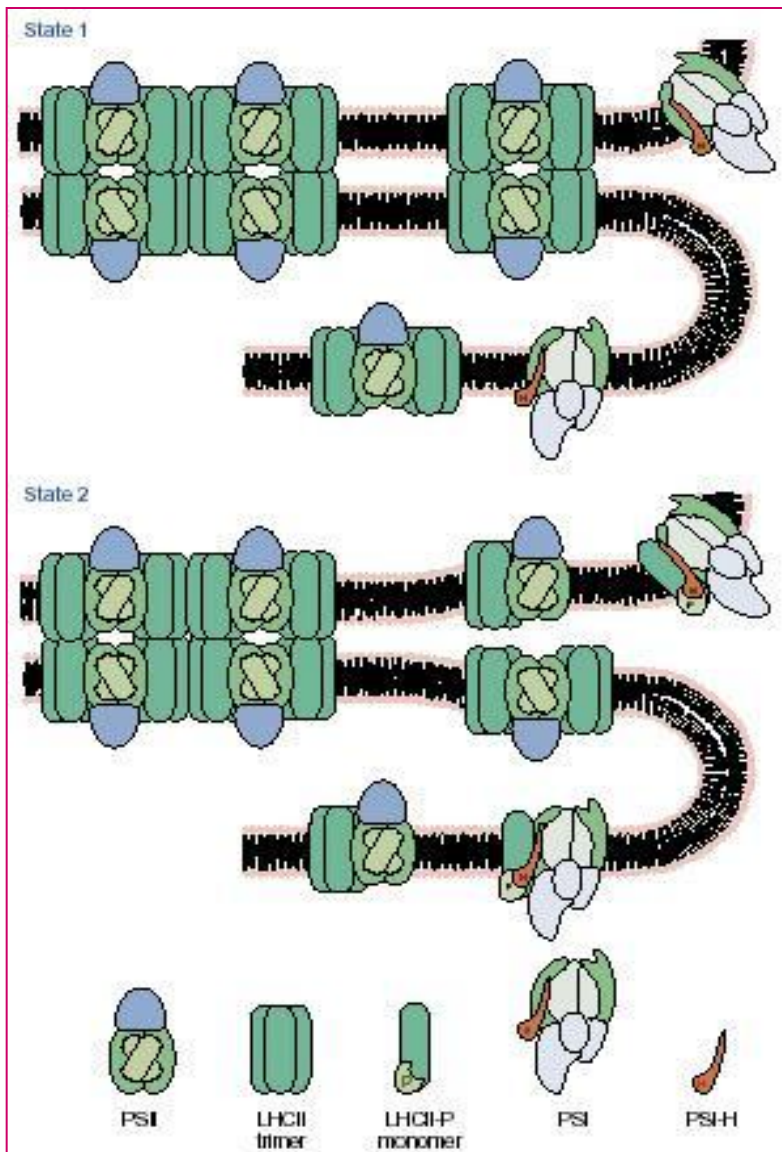
Взаимопревращения пластид контролируются ядерным геномом







Гетерогенная организация тилакоидных структур



Гены хлоропластов

- 1. Транскрипция.** 4 гена субъединиц пластидной РНК-полимеразы (rpo)
- 2. Синтез белка.** - 4 гена рРНК (оперон rrn)
 - около 20 генов белков пластидных рибосом (rpl/rps)
 - около 30 генов тРНК (trn)
- 3. Фотосинтез.** - 6 генов белков фотосистемы I (psa)
 - 14 генов белков фотосистемы II (psb)
 - 6 генов ЭТЦ фотосинтеза (pet)
 - 6 генов пластидной АТФ-зы (atp)
 - ген большой субъединицы Рубиско (rbcL)
- 4. Около 20 генов с другими функциями**
 - гены пластидной НАД Н-дегидрогеназа,
 - гены биосинтеза жирных кислот и др.

**Всего: 110 - 120 генов, из них около 40 – «рабочих»
и около 60 – «домашнего хозяйства».**

Фоторецепторная система фотосинтеза строится на основе двух основных химических структур:

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

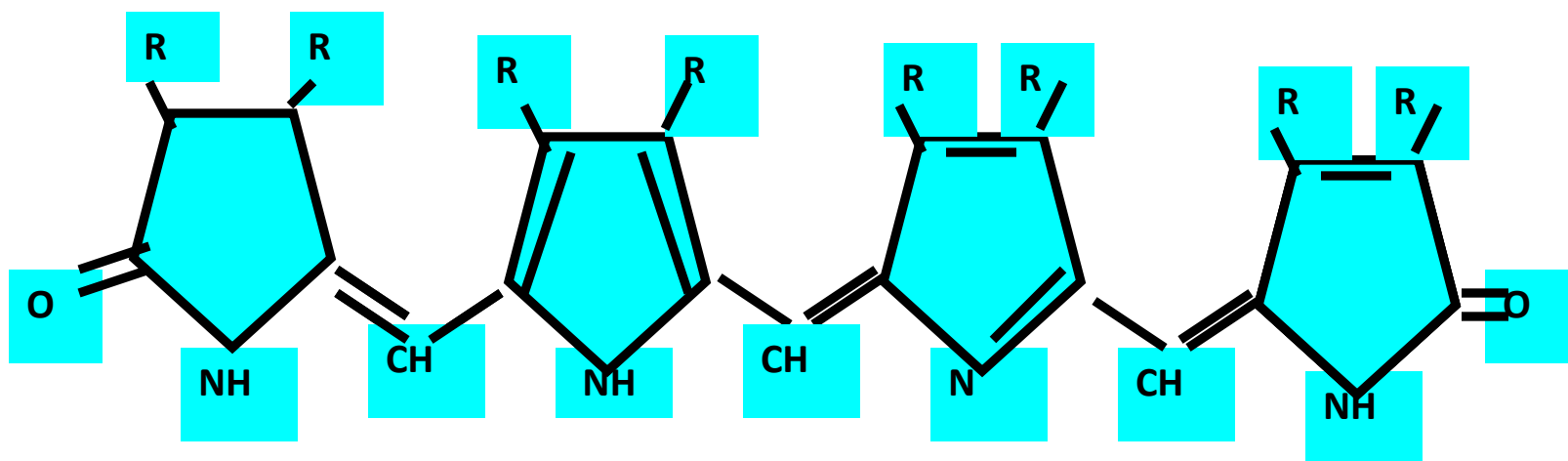
2. — полиизопреноиды, которые являются структурной основой большого и разнообразного класса пигментов — **каротиноидов**.

ФИКОБИЛИНЫ

фикоэритрин (500-570 нм)

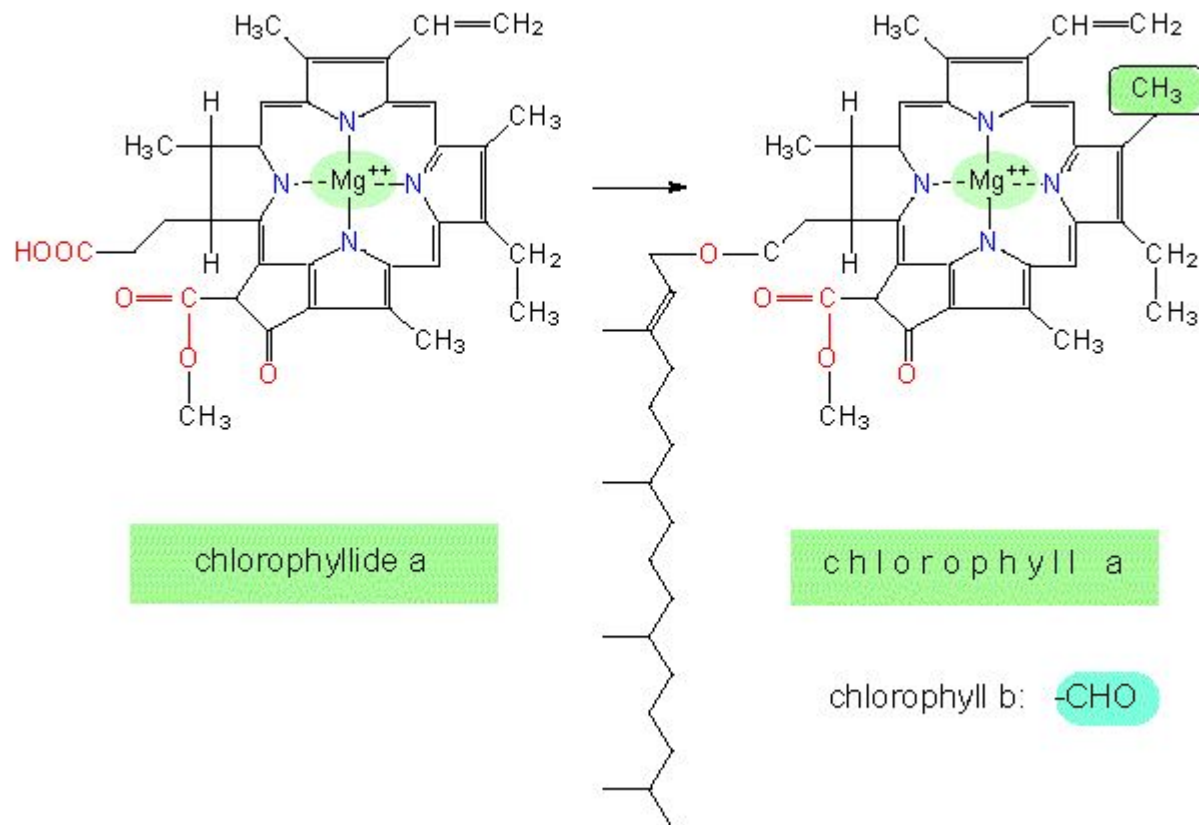
фикоцианин (585-630 нм)

аллофикоцианин (585-650 нм)



Основные структурные особенности молекулы хлорофилла

- Конъюгированная система двойных связей: основная 18-членная π -система + дополнительные 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 C₉ (участвует в $n - \pi$ переходах) и кетоэфирная при C₁₀ – *транс*- (хл-л а) или *цис*- (хл-л а').
- Гидрофобный «хвост» (обычно C₂₀ – фитол). Структурная роль.



Хлорофиллов >10:

Хл. a, b, c₁, c₂, d, e;

Б-хл. a, b, c, d.

Единственная молекула которая может:

- 1. Поглощать $h\nu$ и трансформировать эту энергию в e^{-*}**
- 2. Обратимо окисляться, т.е. отдавать e^{-*}**

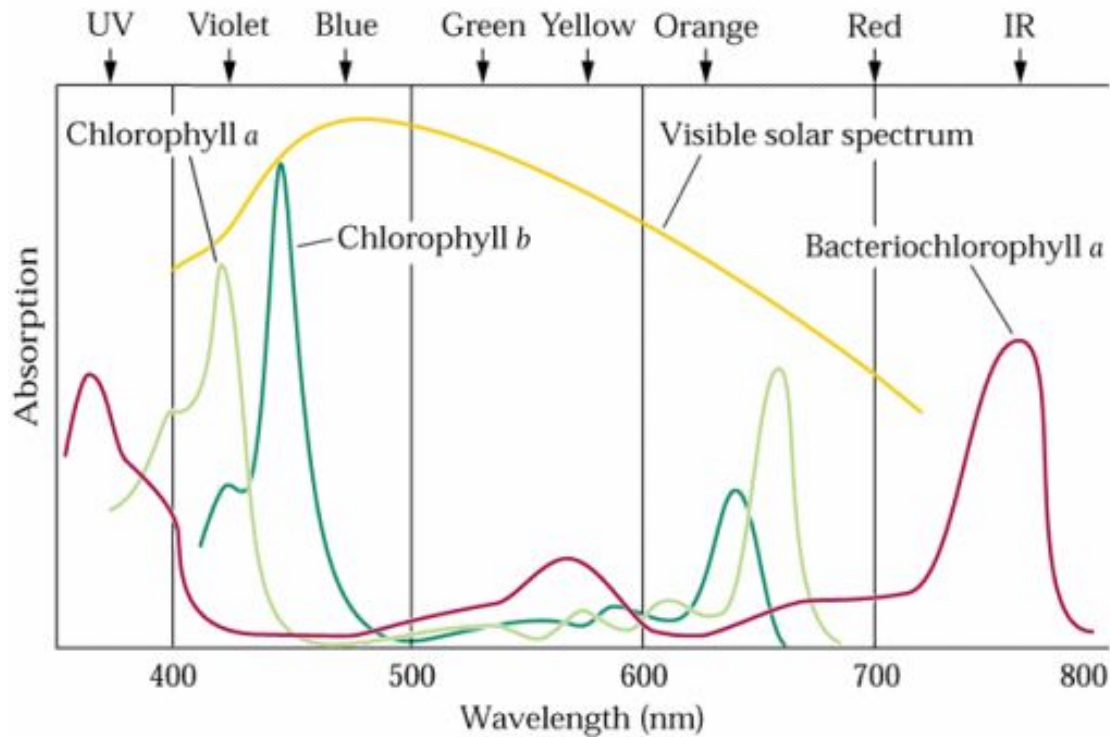
Спектры поглощения

ФАР : 380 – 710 нм

Почему видимый свет ?

1. Оптимум энергии: 1 – 3 эв.
2. Максимальная «прозрачность» атмосферы для этих длин волн – более 50%.

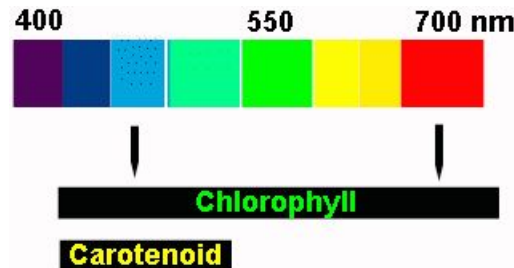
(A) Chlorophylls



Хлорофиллы:

в красной области спектра
640-700 нм

в синей - 400-450 нм



Каротиноиды: 400-550 нм
главный максимум: 480 нм

Постоянная
Планка

Энергия фотона

Скорость света

$$E = h\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Частота
излучения

Длина волны

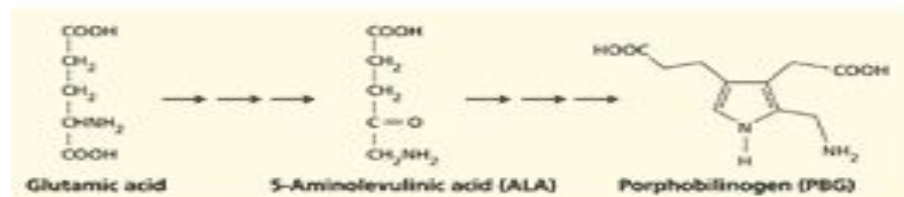
Биосинтез хлорофилла

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

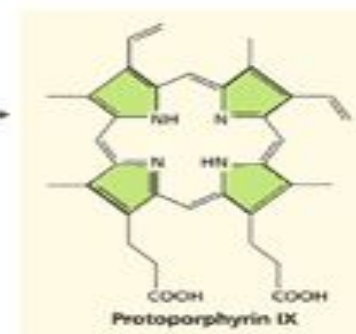
δ-Аминолевулиновая кислота

- δ-Аминолевулиновая кислота → Порфобилиноген
→ Гидроксиметилбилан → Уропорфириноген III
→ Копропорфириноген III → Протопирфириноген IX
→ Протопорфирин IX
- Mg-хелатаза
- Mg-протопорфирин → Mg-протопорфиринмонометиловый эфир
→ Дивинилпротохлорофиллид а
→ Моновинилпротохлорофиллид а
- Протохлорофиллид → **СВЕТ!** → Хлорофиллид а
→ **Хлорофилл а** → **Хлорофилл b**

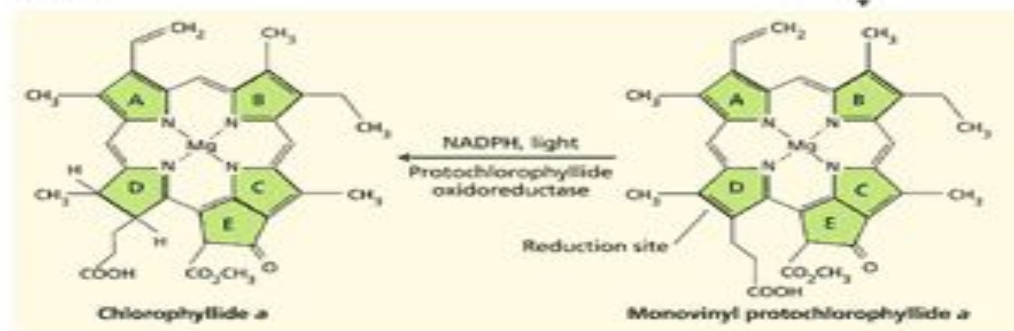
Phase I



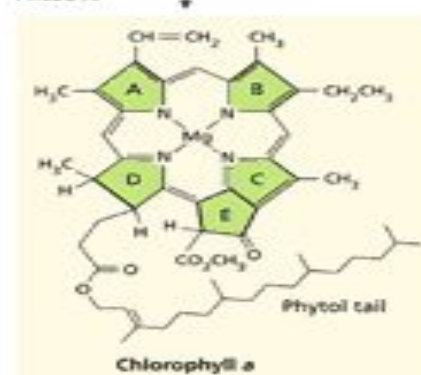
Phase II



Phase III



Phase IV



Основные структурные особенности молекулы хлорофилла

- Конъюгированная система двойных связей: основная 18-членная π -система + дополнительные 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 C₉ (участвует в $n - \pi$ переходах) и кетоэфирная при C₁₀ – *транс*- (хл-л а) или *цис*- (хл-л а').
- Гидрофобный «хвост» (обычно C₂₀ – фитол). Структурная роль.

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



Энергетические состояния молекулы хлорофилла

S_0 – основное синглетное состояние

**S_2^* , S_1^* – синглетные возбужденные
состояния**

T^* - триплетное возбужденное состояние

Энергетические уровни хлорофилла

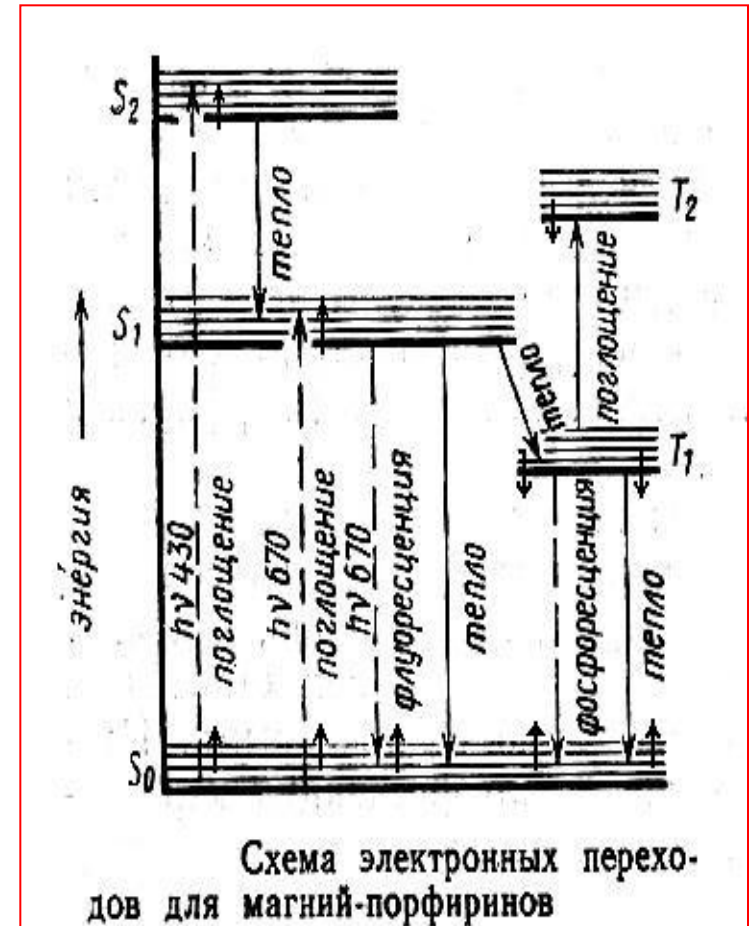
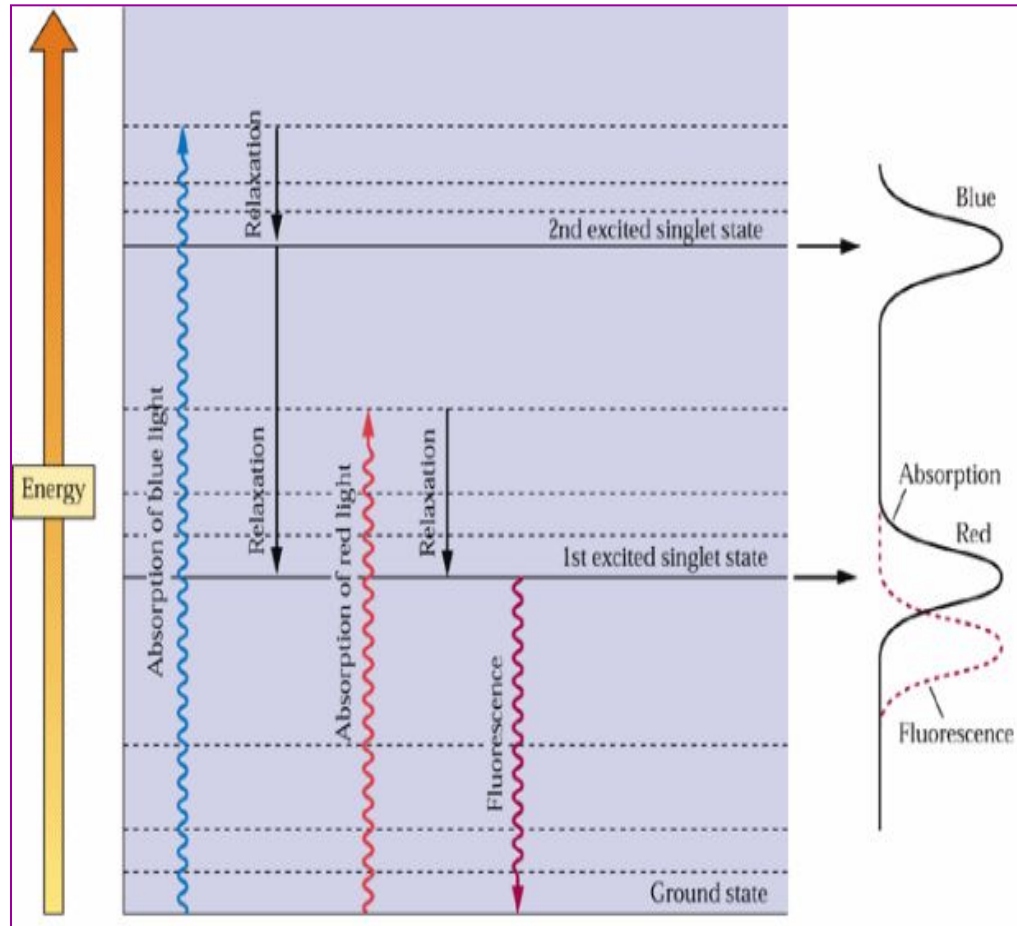
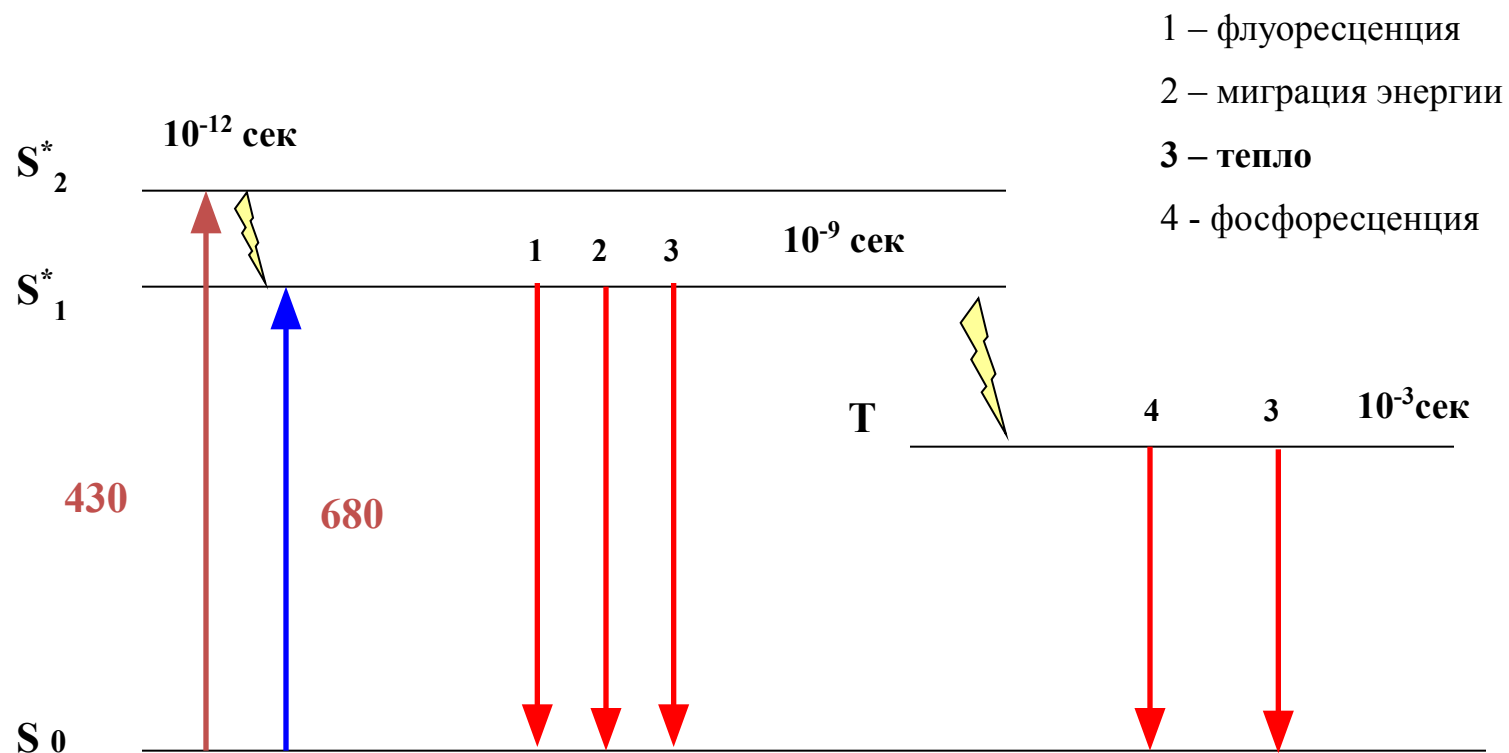
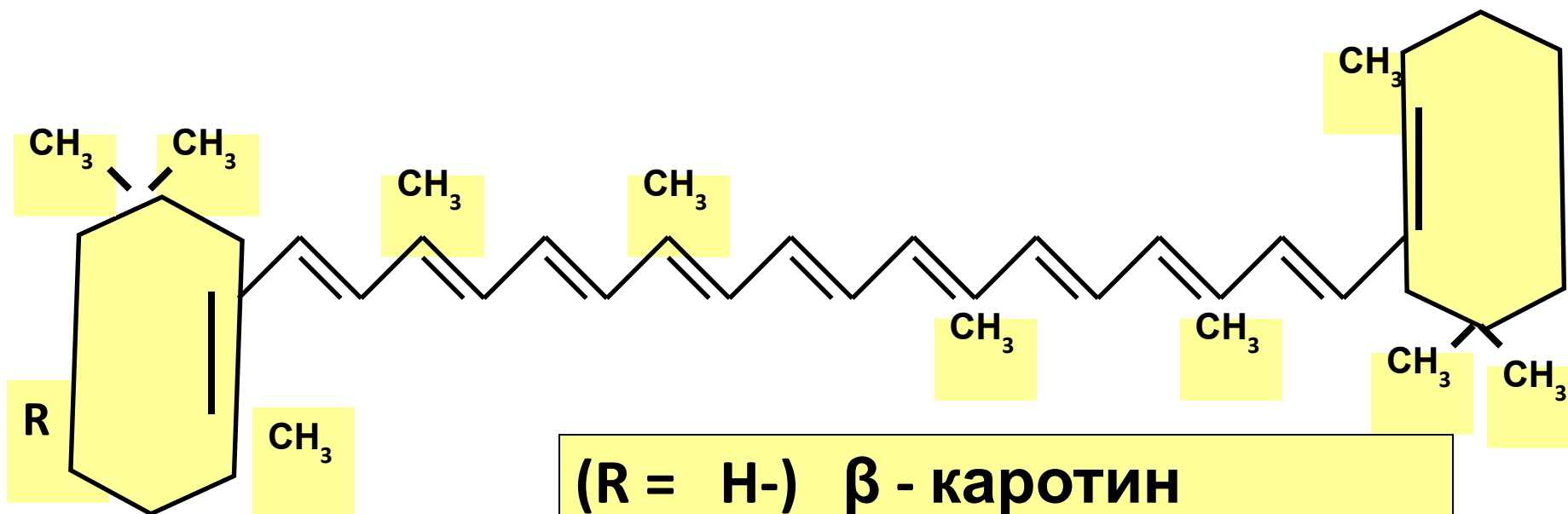


Схема Яблонского



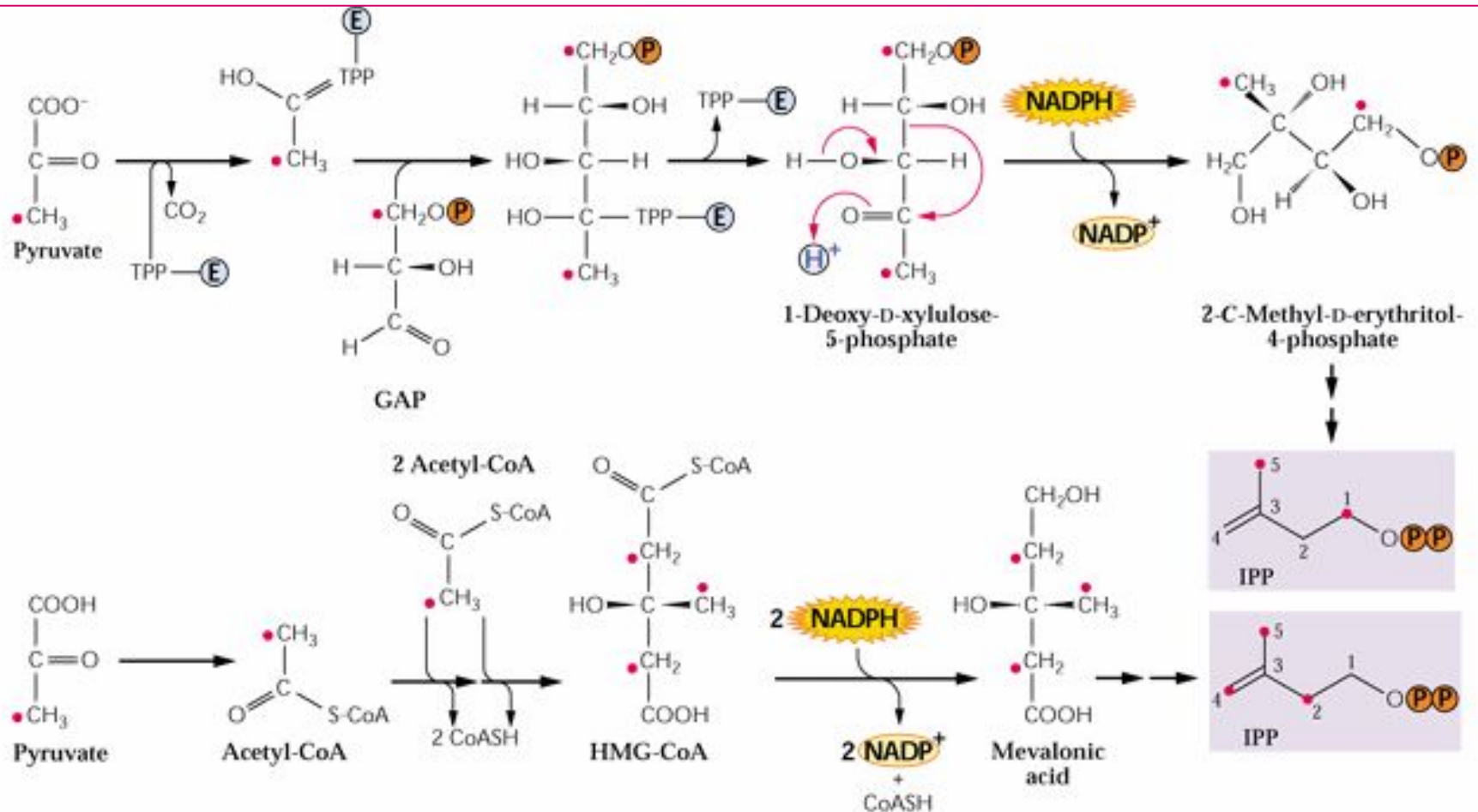


(R = H-) β - каротин
(R = HO - ксантофилл

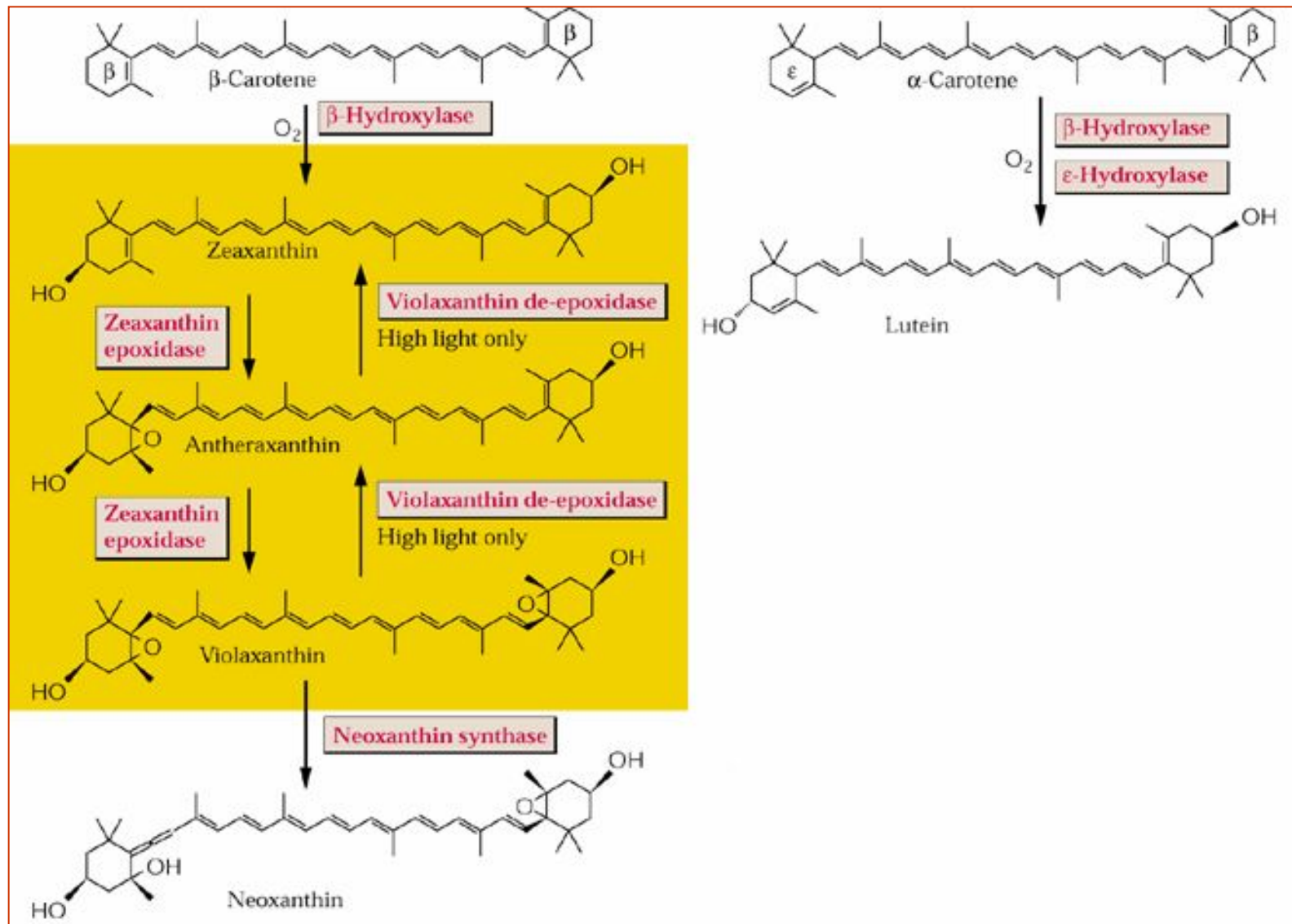
каротиноиды

область поглощения 400-500 нм

Два пути синтеза изопrenoидов в растениях: «мевалонатный» в цитозоле и «альтернативный» в хлоропластах

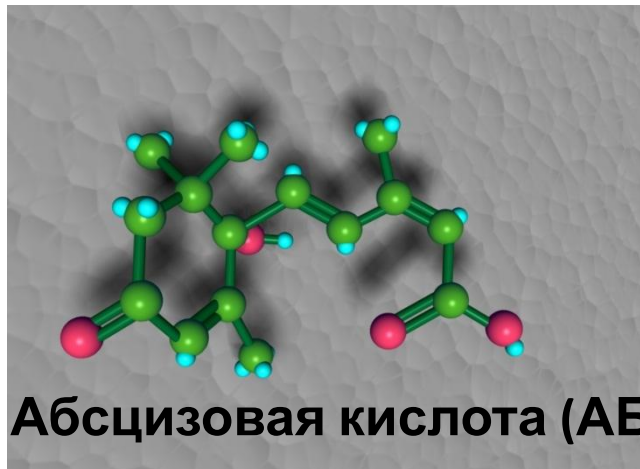
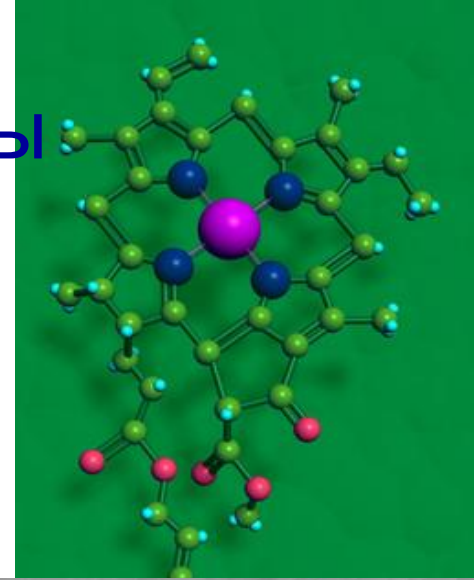


Каротиноиды

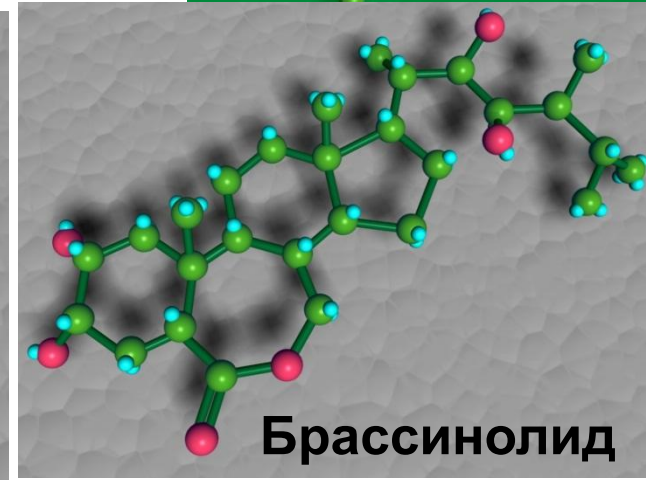
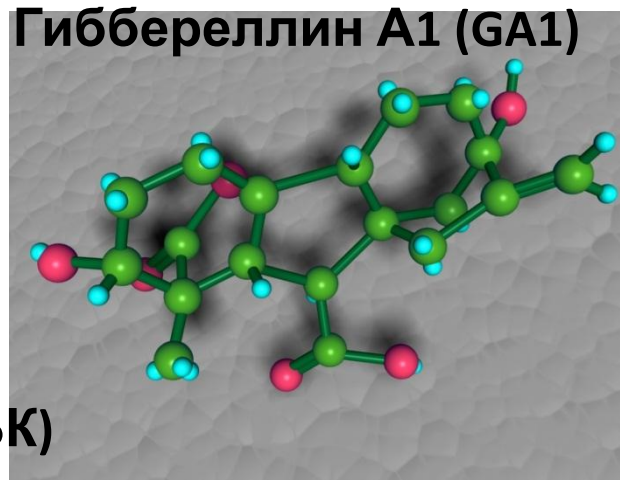


Другие важные изопреноиды

1. Фитольный хвост хлорофилов
2. Убихиноны и пластохиноны, филлохинон
3. Стероидные соединения
4. Некоторые растительные гормоны (гиббереллины, brassinosteroids, абсцизовая кислота)
5. Каучук и гуттаперча



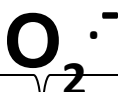
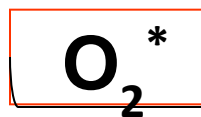
Абсцизовая кислота (АБК)



Брассинолид



ФОТОСИНТЕЗ



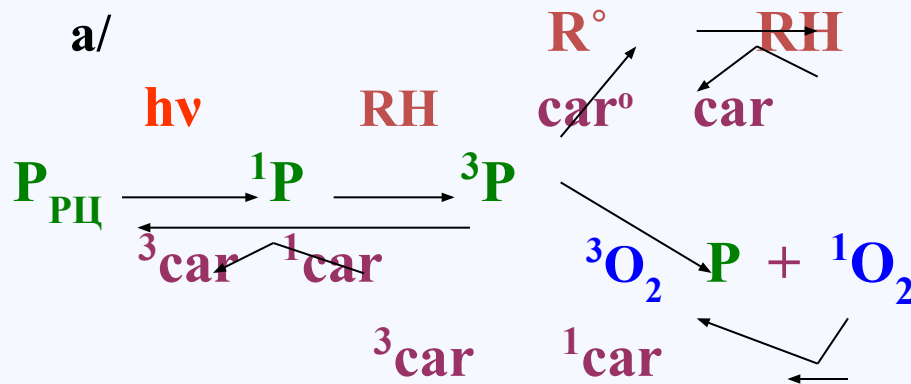
Фотоингибировани
е : повреждение
белка D_1
РЦ ФС 2

перекисное
окисление
липидов
мембран

разрушение
хлорофилла

Функции каротиноидов

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



5. Биосинтез сигнальных молекул (Абсцизовая кислота, АБК)

Защитная функция каротиноидов

Хл_{S_0}

$\text{Хл}^{*\text{S}_1}$

$\text{Хл}^{*\text{T}}$



$\text{Хл}^{*\text{T}} + \text{O}_{2\text{T}}$

$\text{Хл}_{\text{S}_0} + \text{O}_2^{\text{S}*}$



$\text{Кар.}_{\text{S}_0} + \text{Хл}^{*\text{T}} \longrightarrow \text{Кар}^{*\text{T}} + \text{Хл}_{\text{S}_0}$



$\text{Кар.}_{\text{S}_0} +$

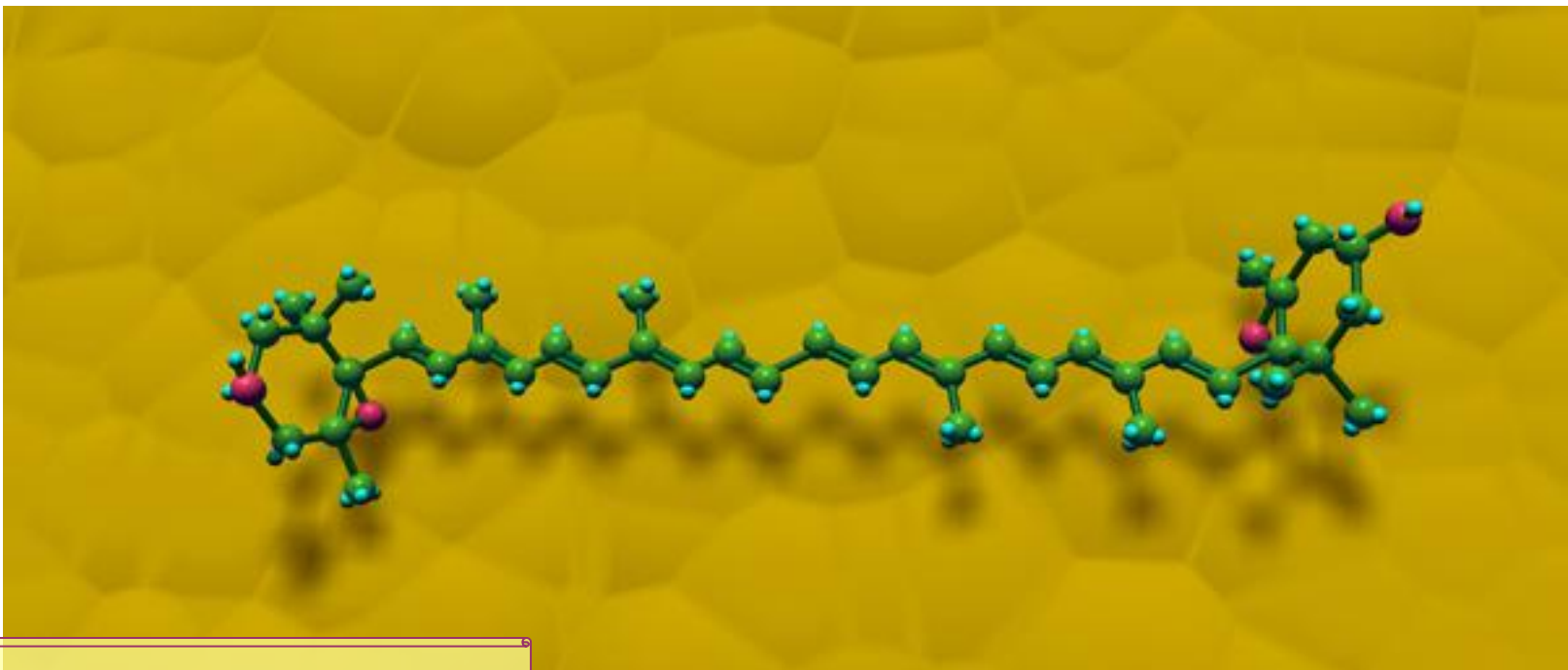
тепло

$\text{Кар.}_{\text{S}_0} + \text{O}_2^{\text{S}*} \longrightarrow \text{Кар}^{*\text{T}} + \text{O}_2$

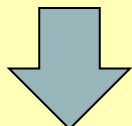


$\text{Кар.}_{\text{S}_0} +$
тепло

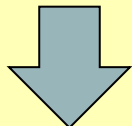
Виолаксантиновый цикл



1. Зеаксантин

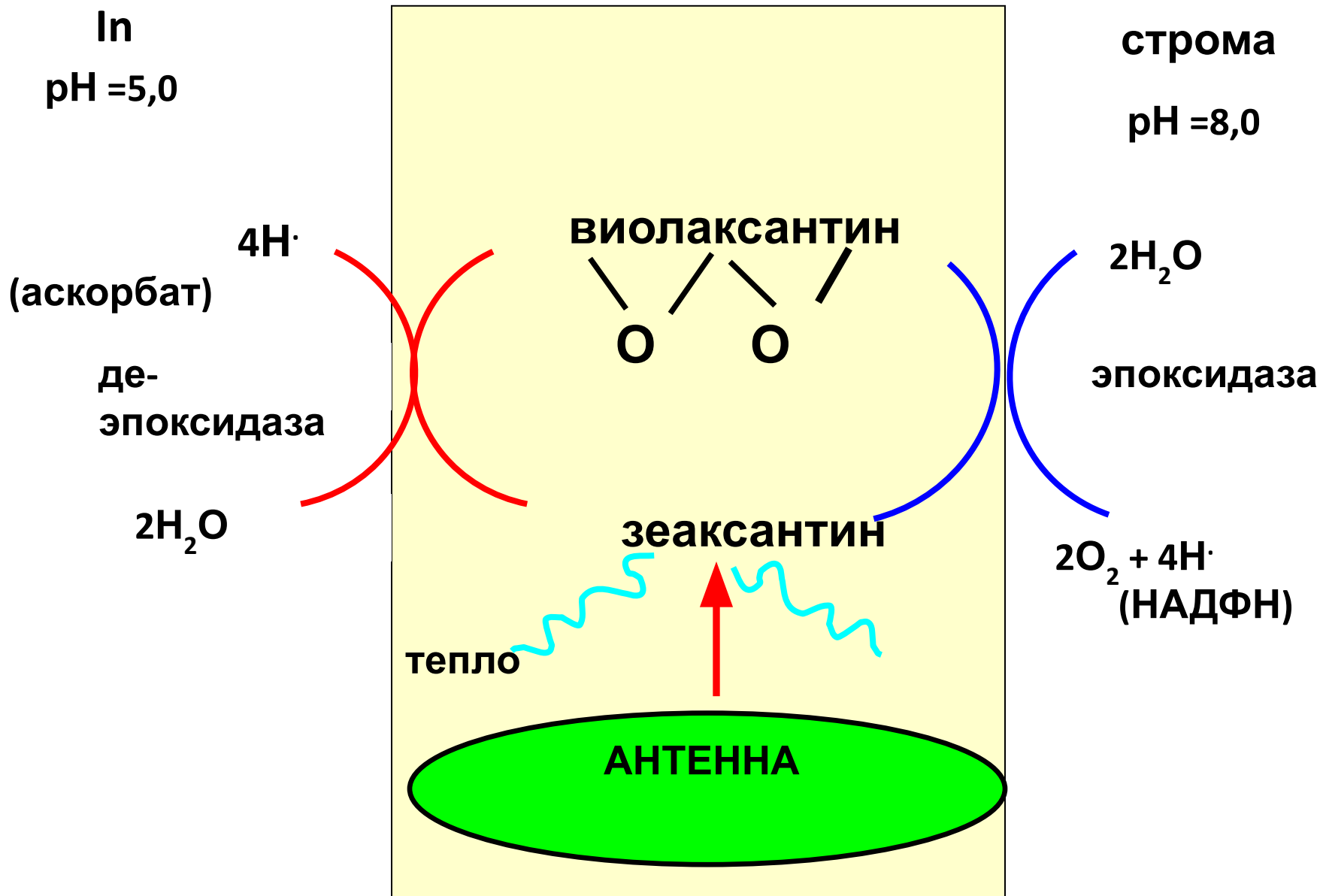


2. Антераксантин

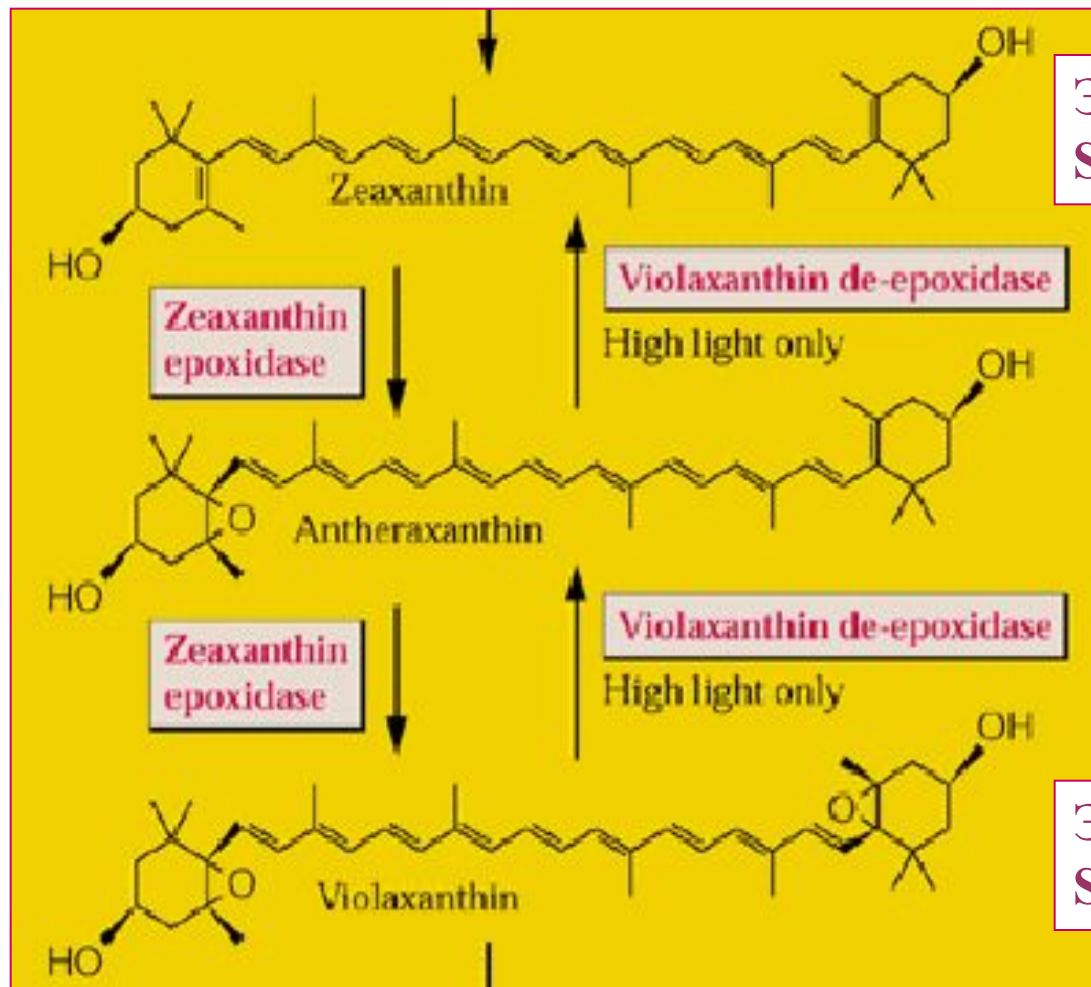


3. Виолаксантин

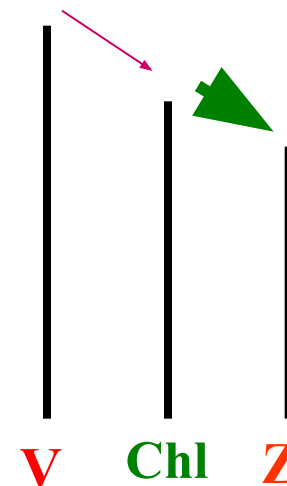
ВИОЛАКСАНТИНОВЫЙ ЦИКЛ



Виолаксантиновый цикл



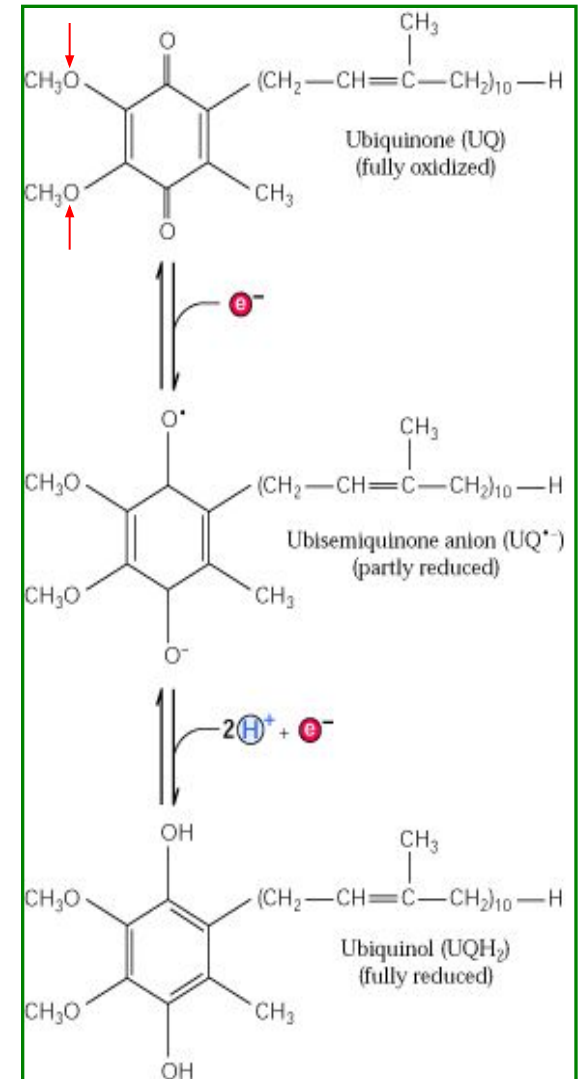
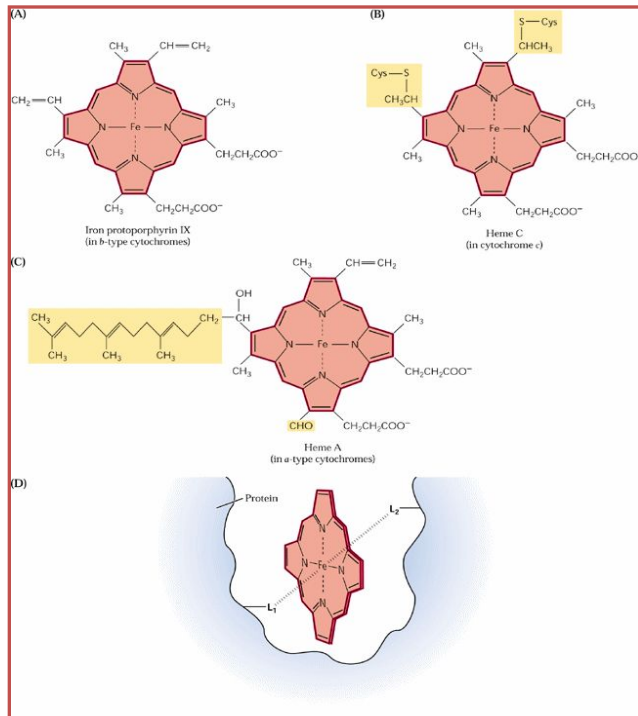
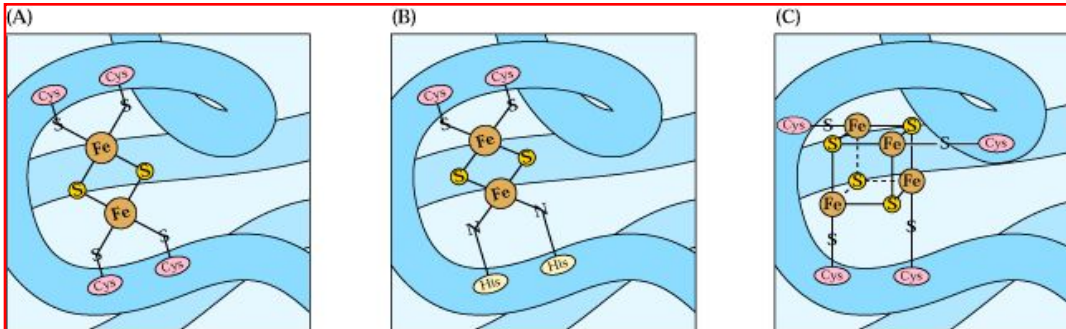
Энергия S_1 ниже
 S_1 хлорофилла



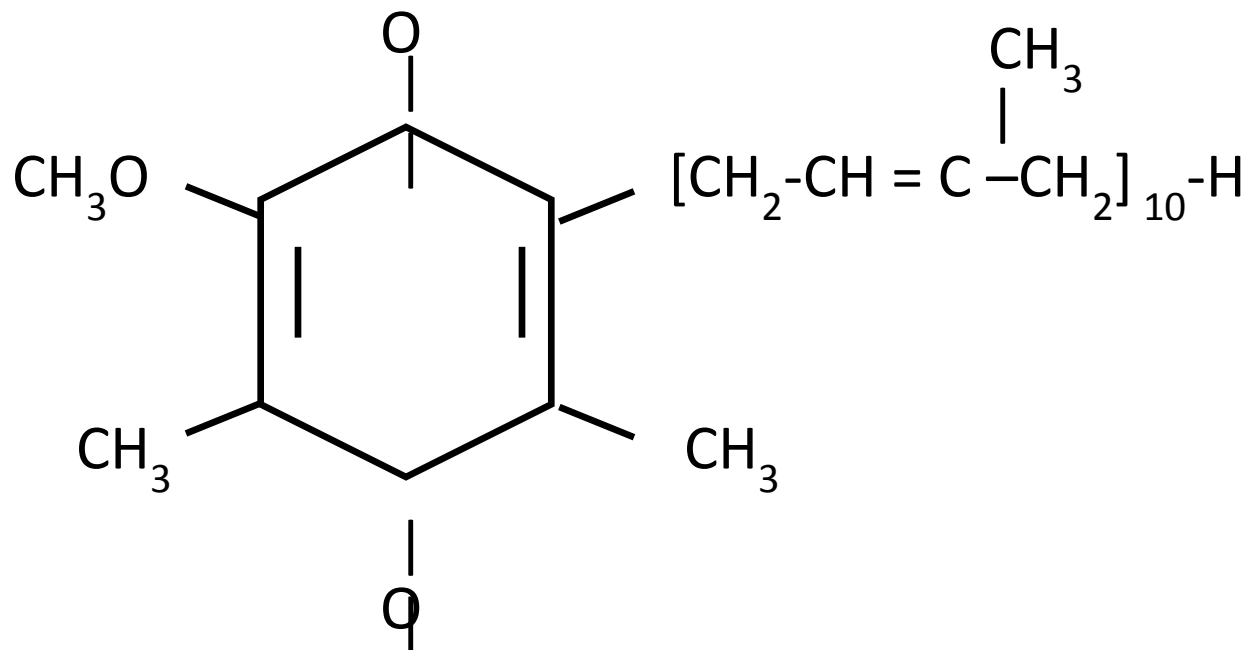
Энергия S_1 выше
 S_1 хлорофилла

Кофакторы ЭТЦ фотосинтеза: знакомые все лица...

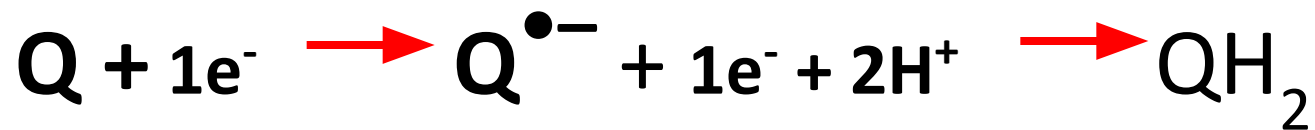
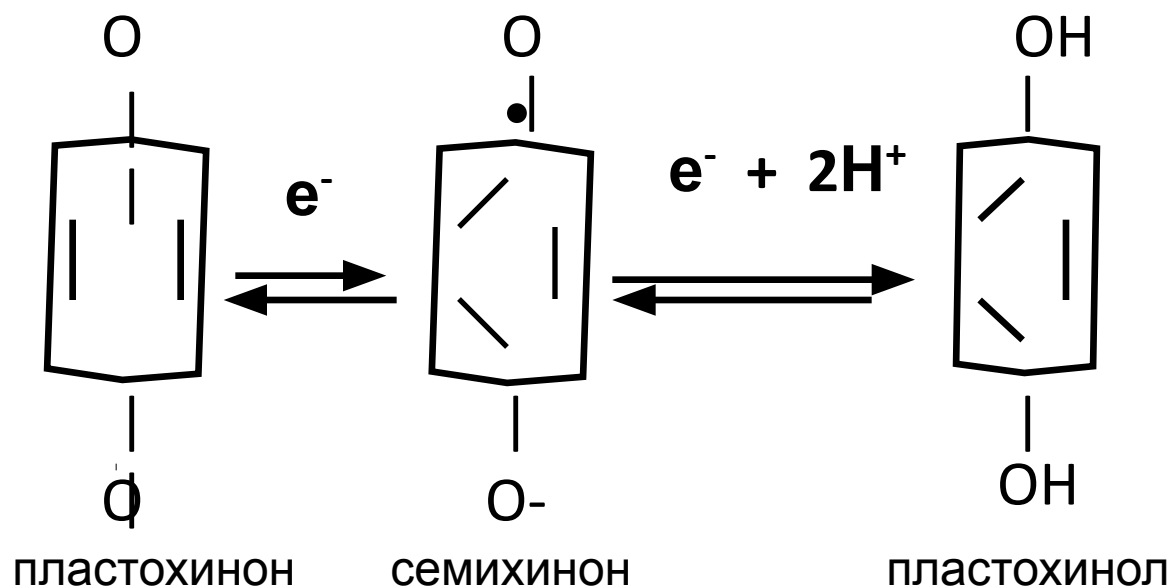
2Fe-2S и 4Fe-4S-белки, хиноны (пластохиноны и филохинон), цитохромы



Строение хинонов



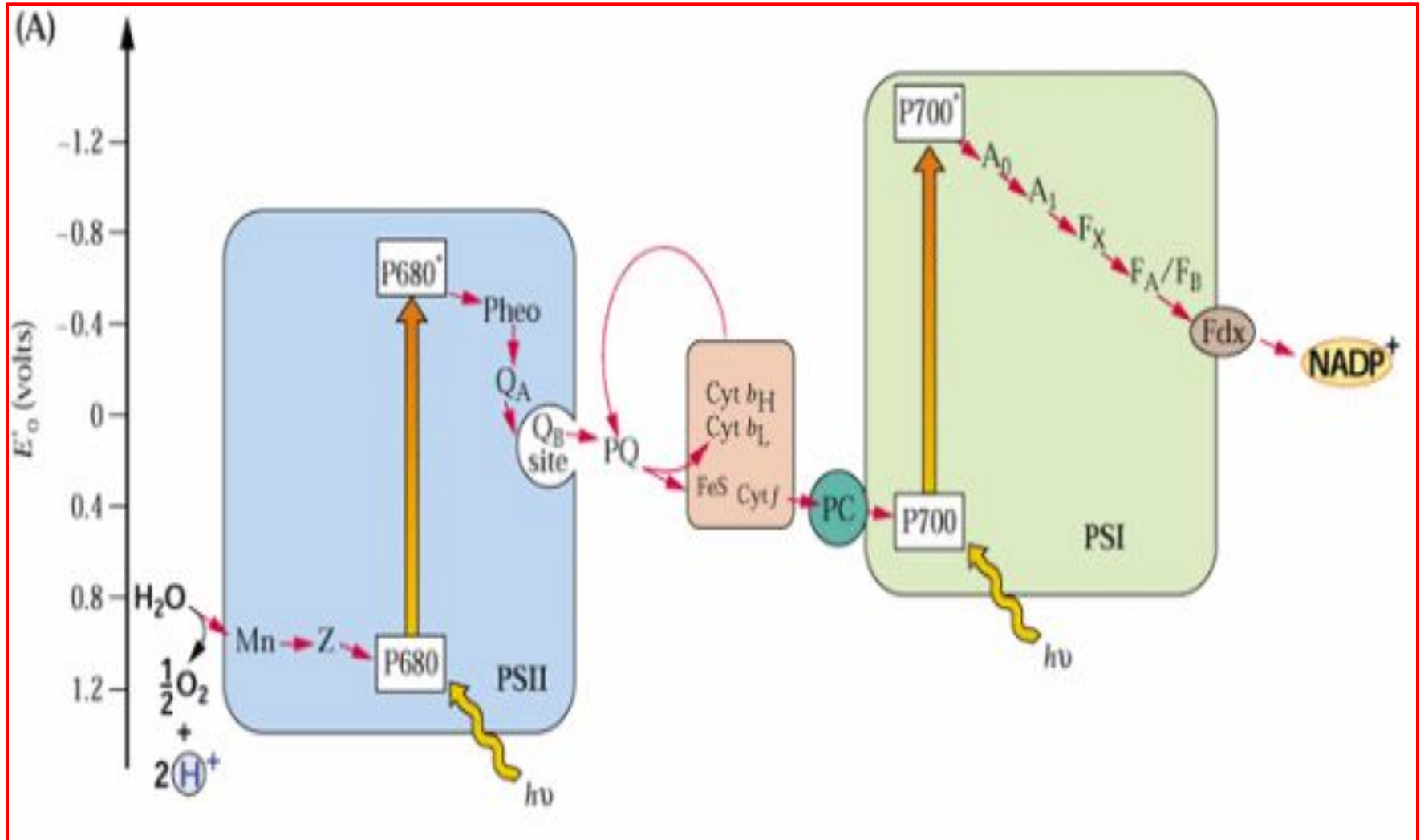
Редокс превращения в молекулах хинонов



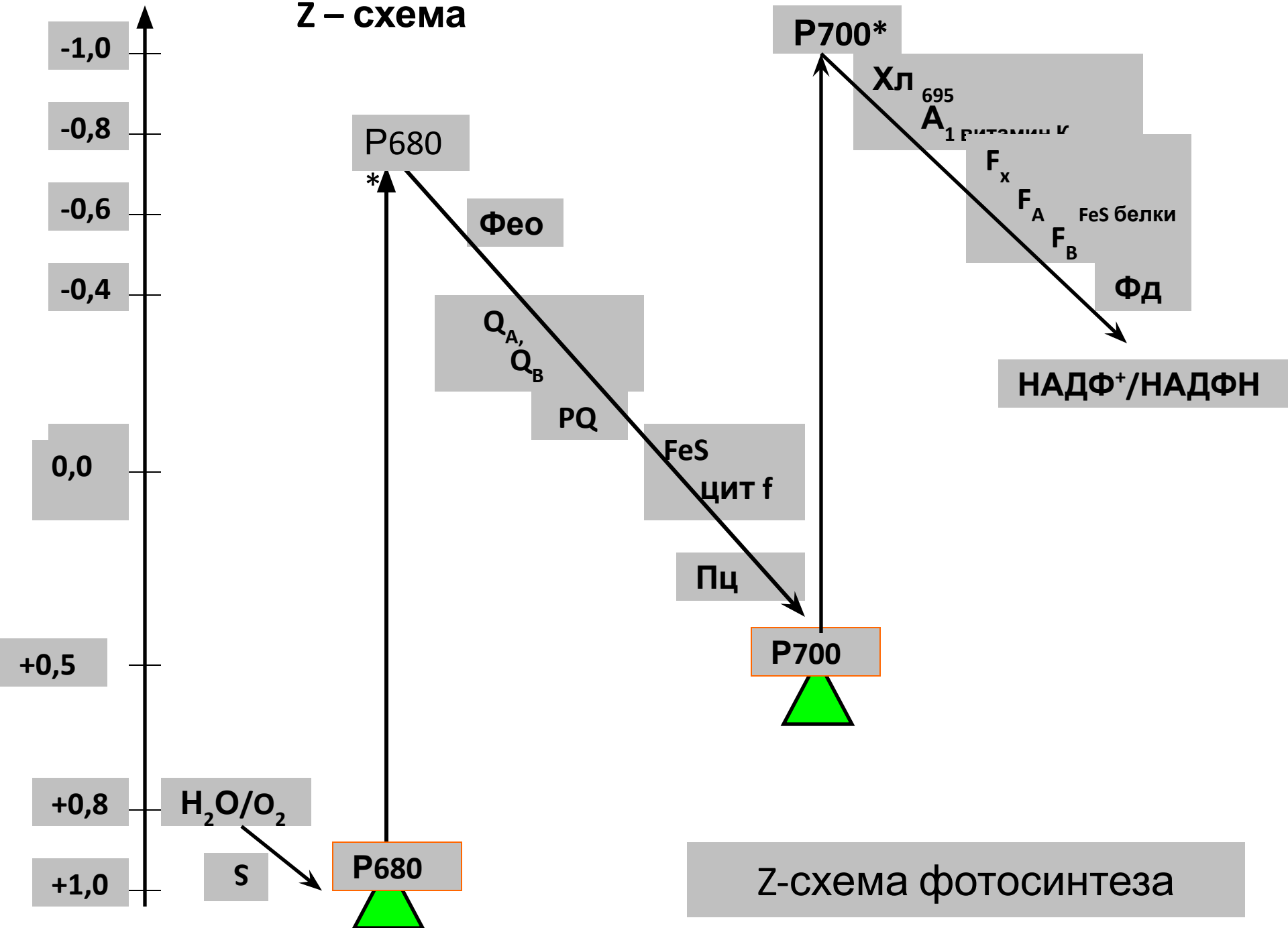
Кванты света запускают последовательность окислительно-восстановительных реакций на внутренней мб хлоропласта



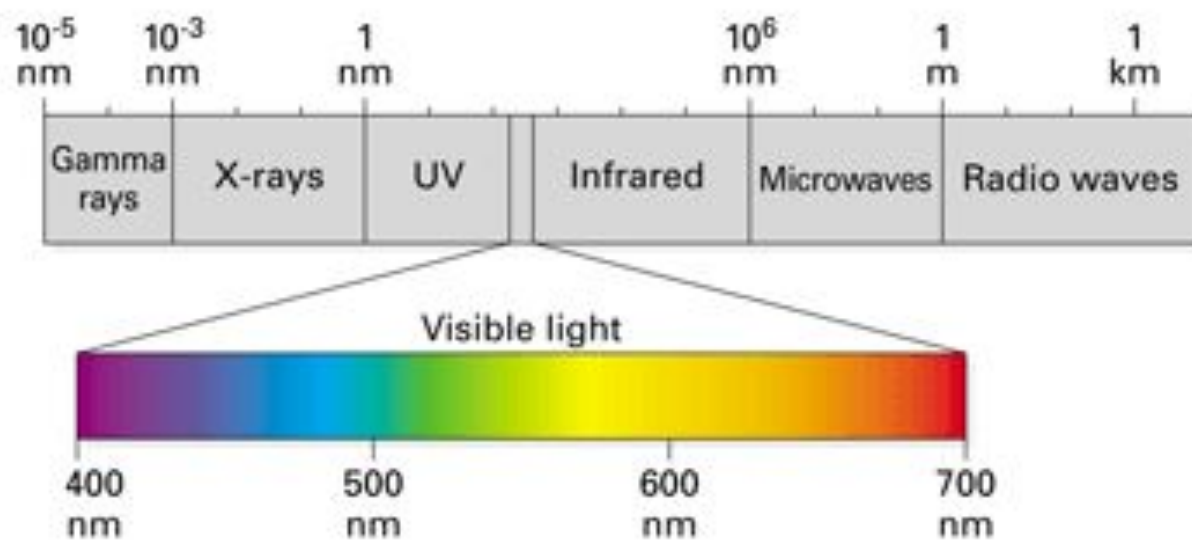
Z-схема



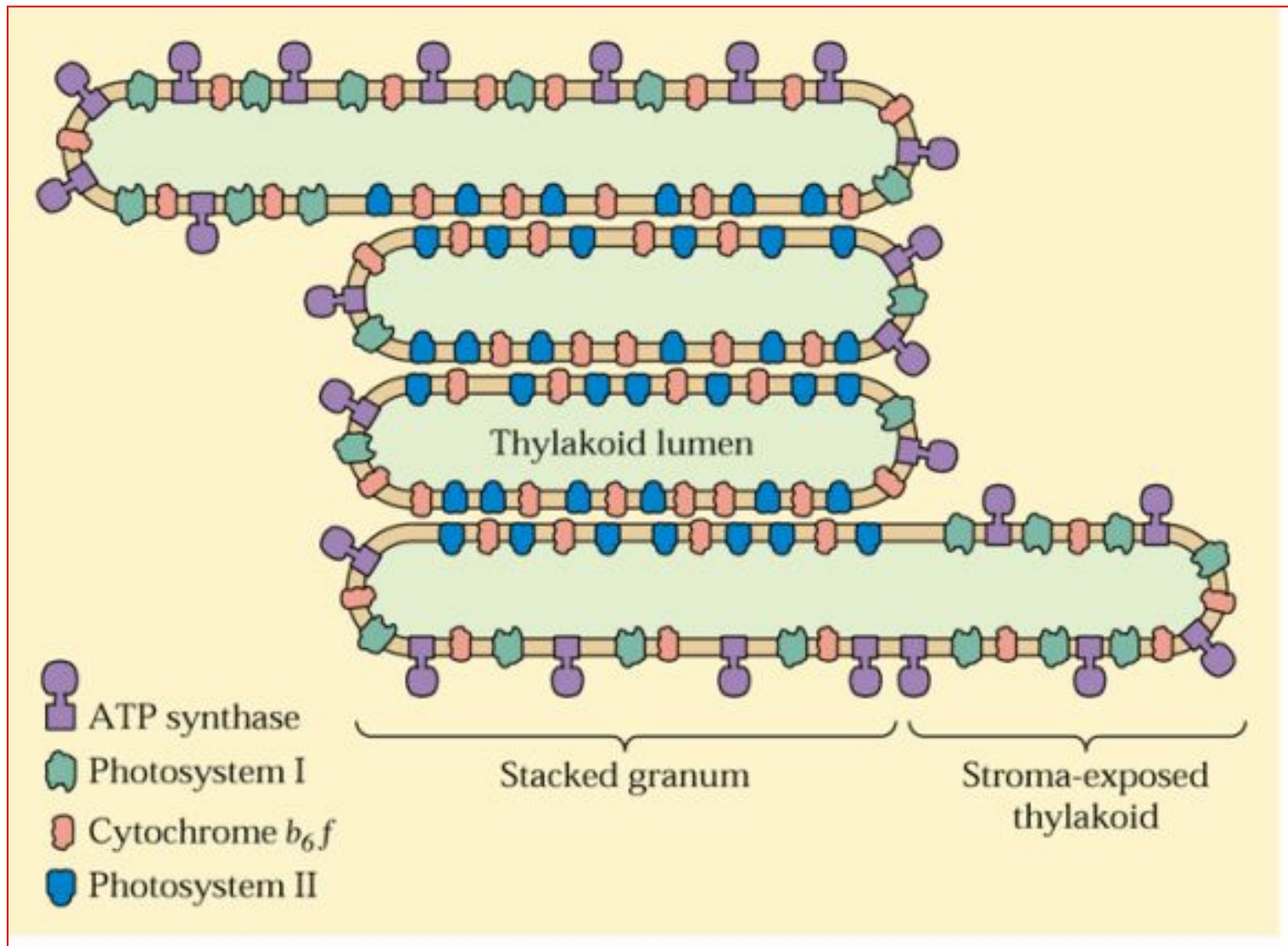
Z – схема



The Electromagnetic Spectrum

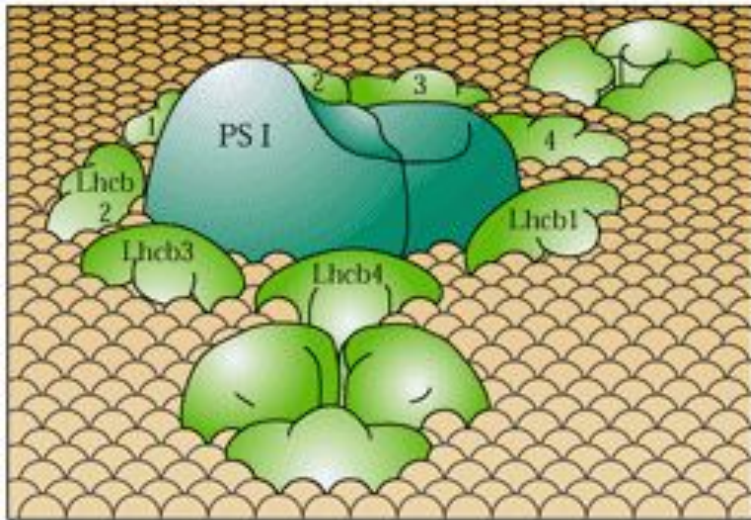


Гетерогенная организация тилакиодный структур

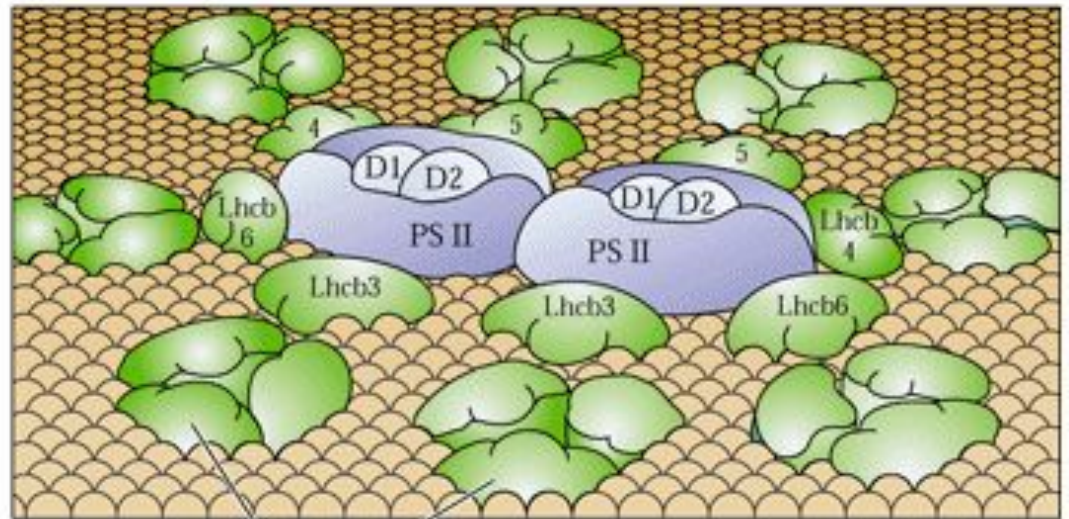


Фотосинтетическая единица

(A) Photosystem I



(B) Photosystem II



Trimers of Lhcb1/Lhcb2

Фотосинтетическая единица— представляет взаимодействие светособирающего комплекса и реакционного центра фотосистемы.

ССК (II)

Белки - 25,27 и 28

кДа

Хл а ~ 150

Хл б ~ 100

Каротиноиды ~ 50

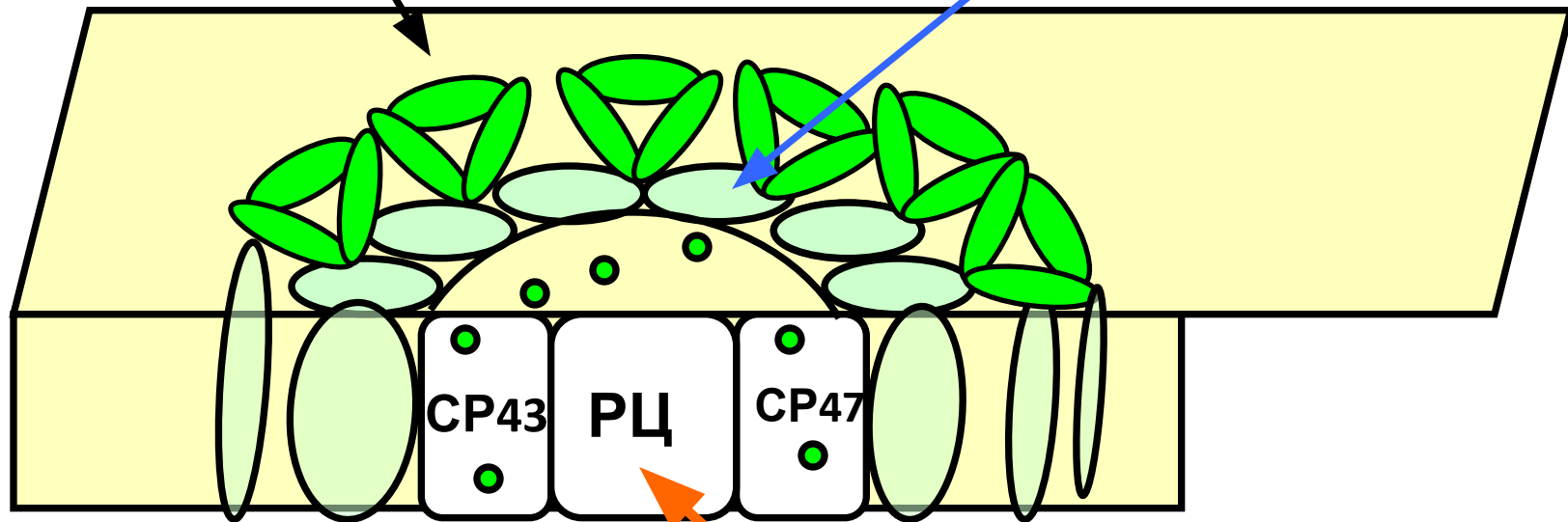
АНТЕННА ФС2

**Белки -CP 24, CP26,
CP29**

Хл а

Хл б

ксантофиллы



**ФОКУСНАЯ АНТЕННА
НА БЕЛКАХ CP43 и
CP47**

Хл а ~30; β -каротин - 2

Реакционный центр

Фотосистема 2

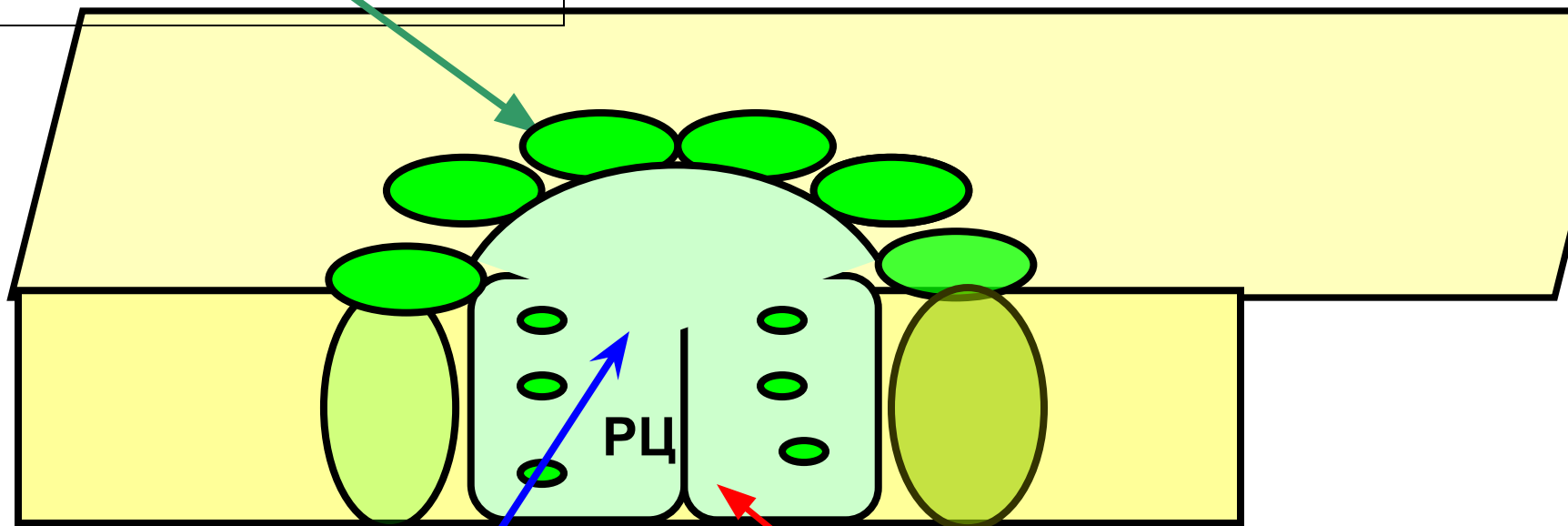
ССК I

Белки 17-24 кДа

Хл а ~ 80-120

Хл b ~ ?

каротиноиды ~50

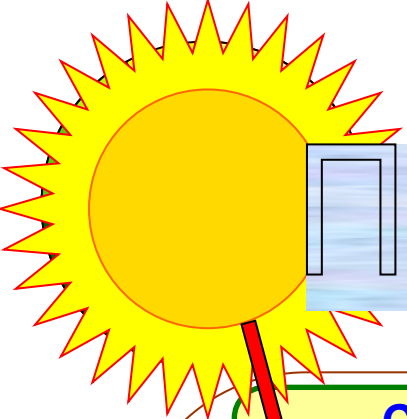


Кор-комплекс

Хл а ~ 90-100

β каротин ~ 20

**РЕАКЦИОННЫЙ
ЦЕНТР**

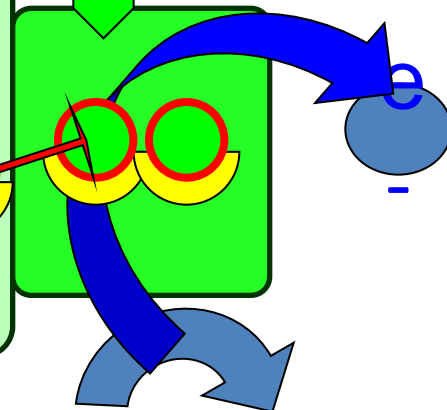
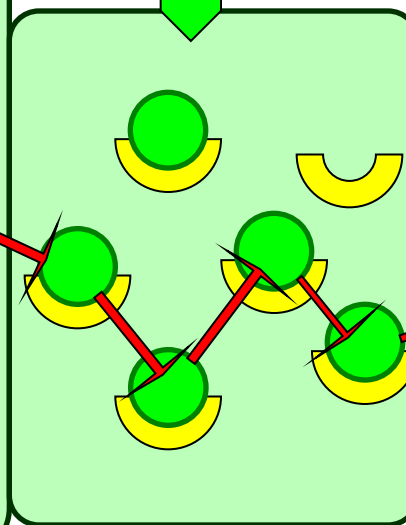
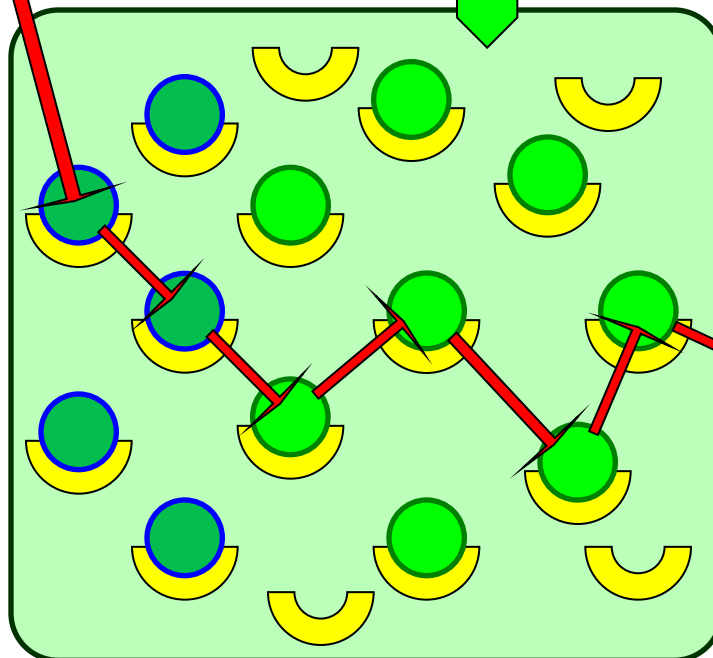


Процесс миграции эне

**СветоСобирающий
Комплекс
(ССК)**

**Неподвижн
ая
Антенна**

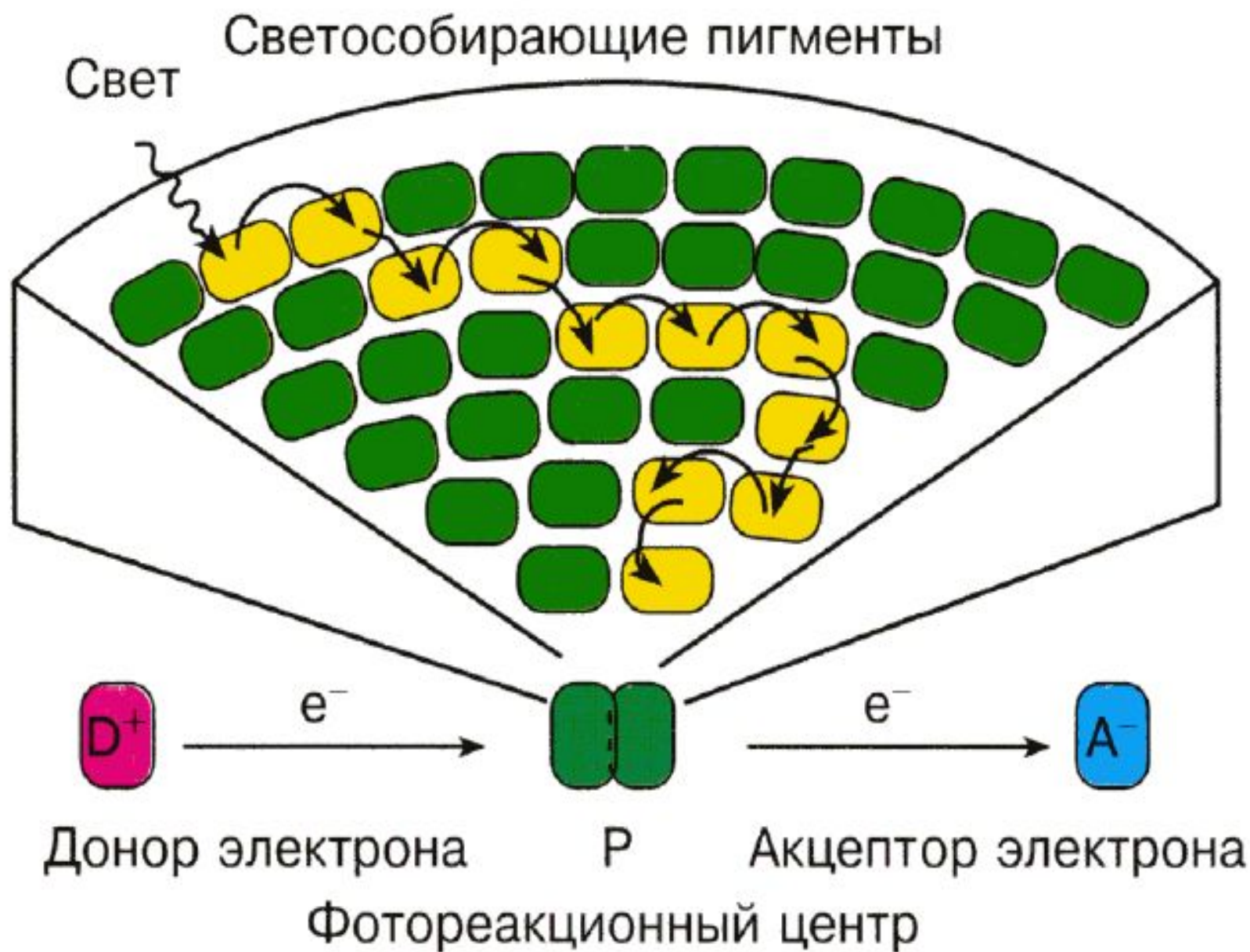
**Реакционны
й
Центр
(РЦ)**



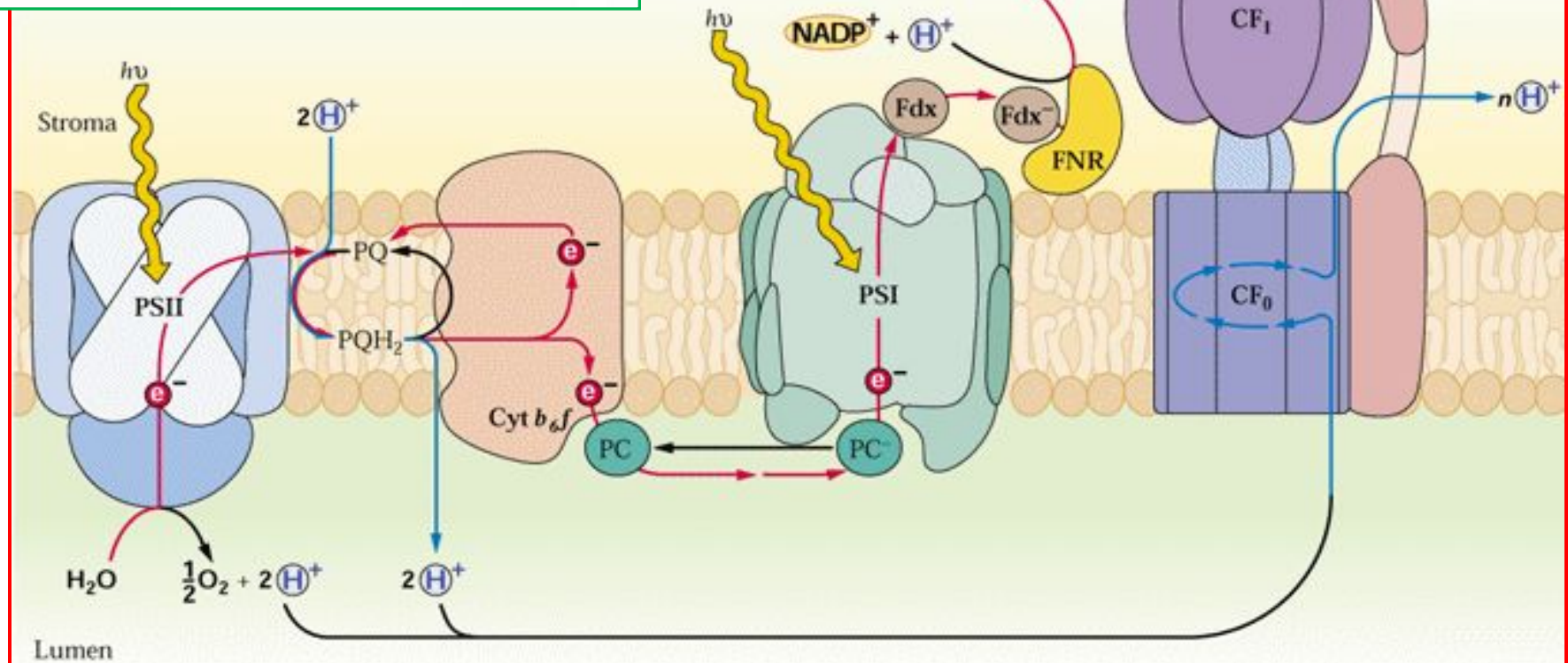
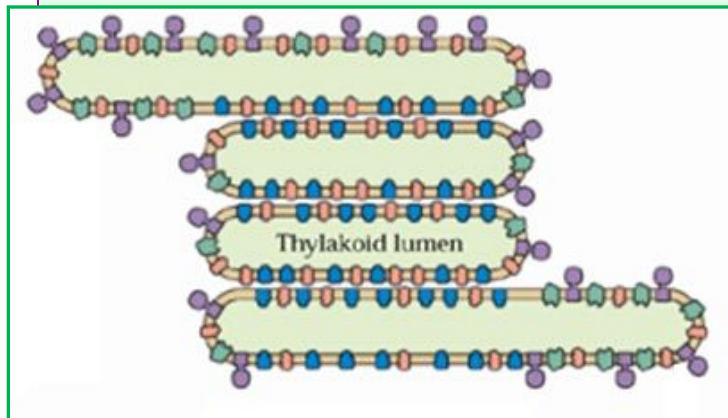
**Пигменты Антенны
(хлорофиллы +
каротиноиды)**

H_2O

$O_2 + 2H^+$

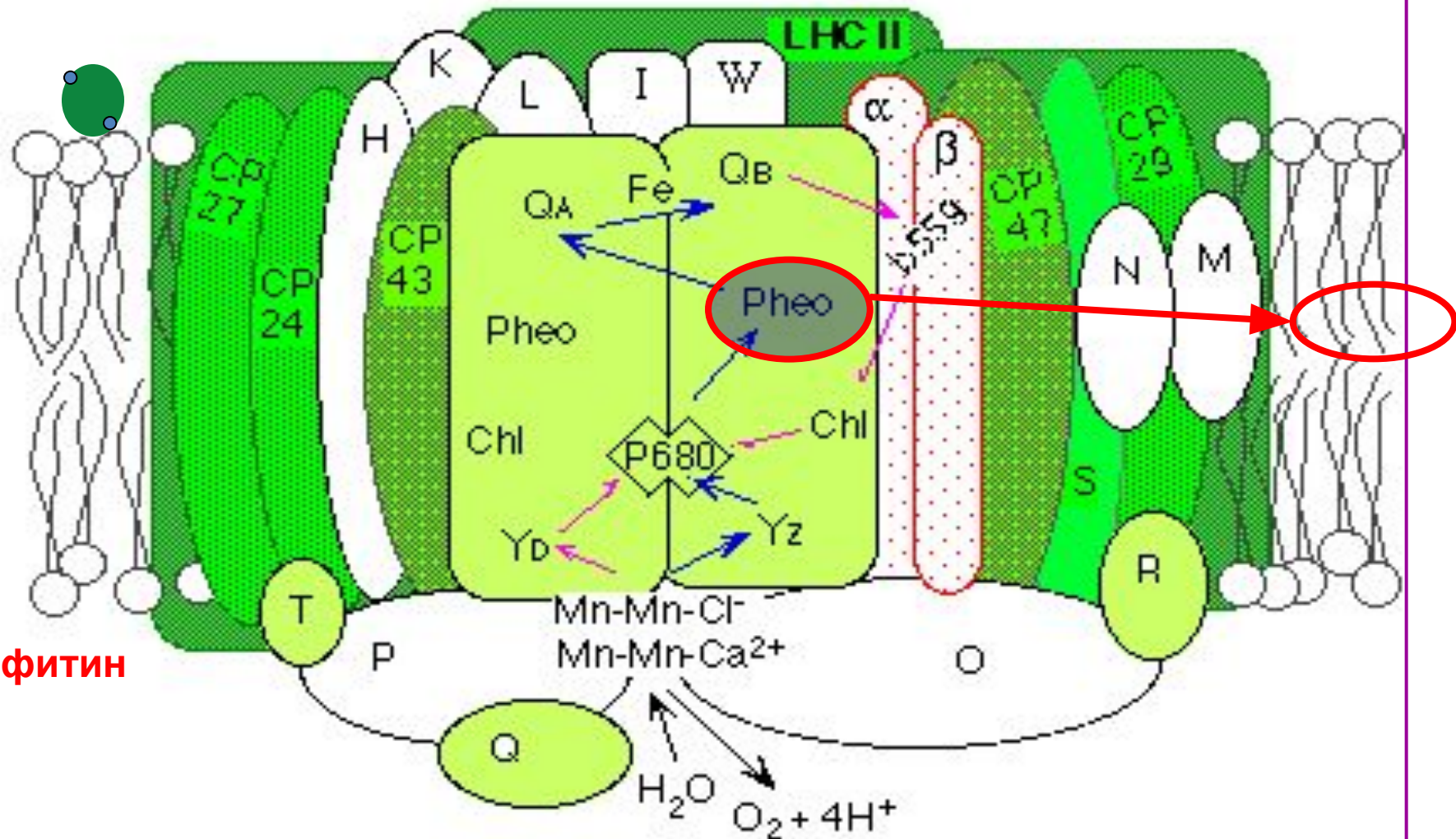


ЭТЦ фотосинтеза

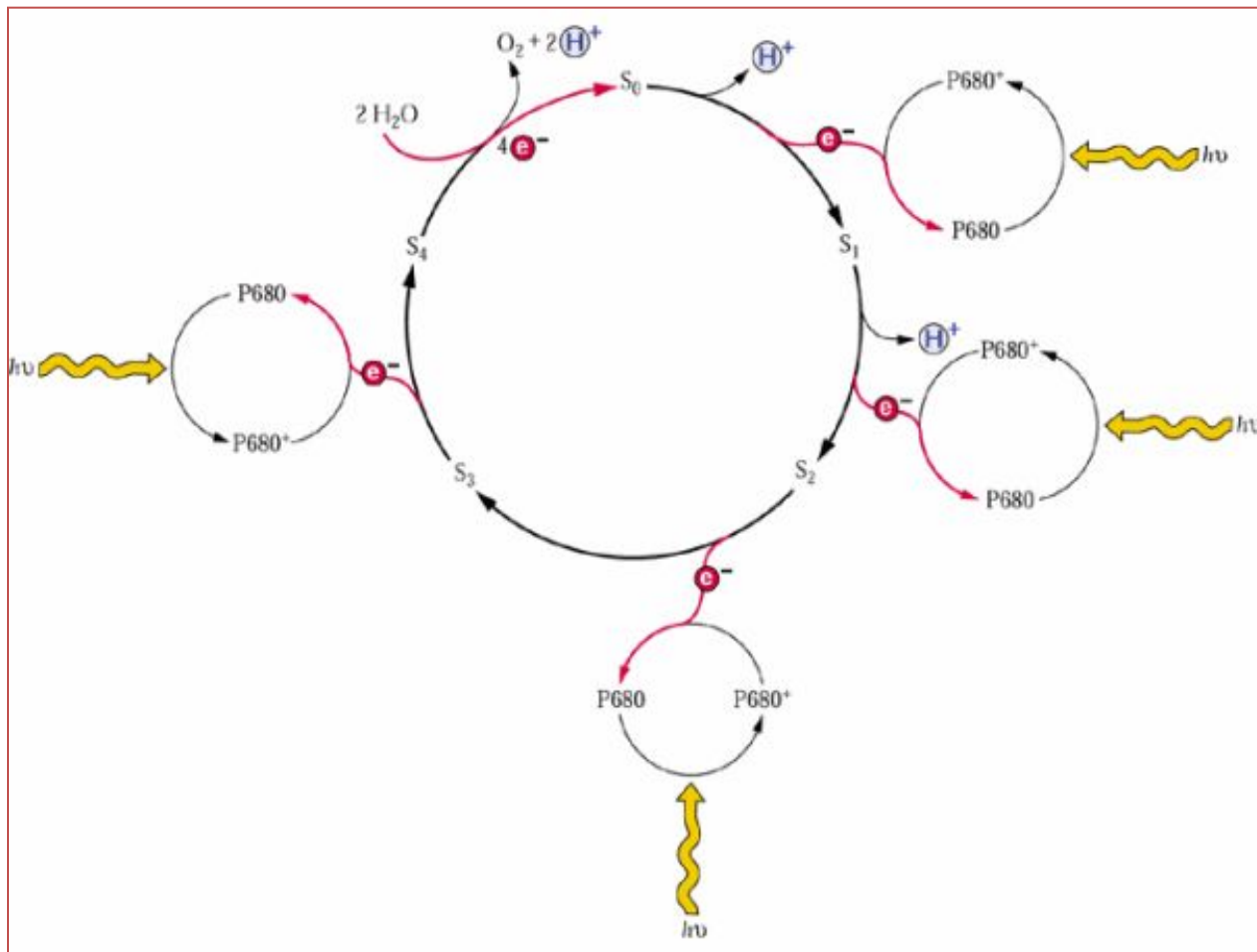


Структура фотосистемы II

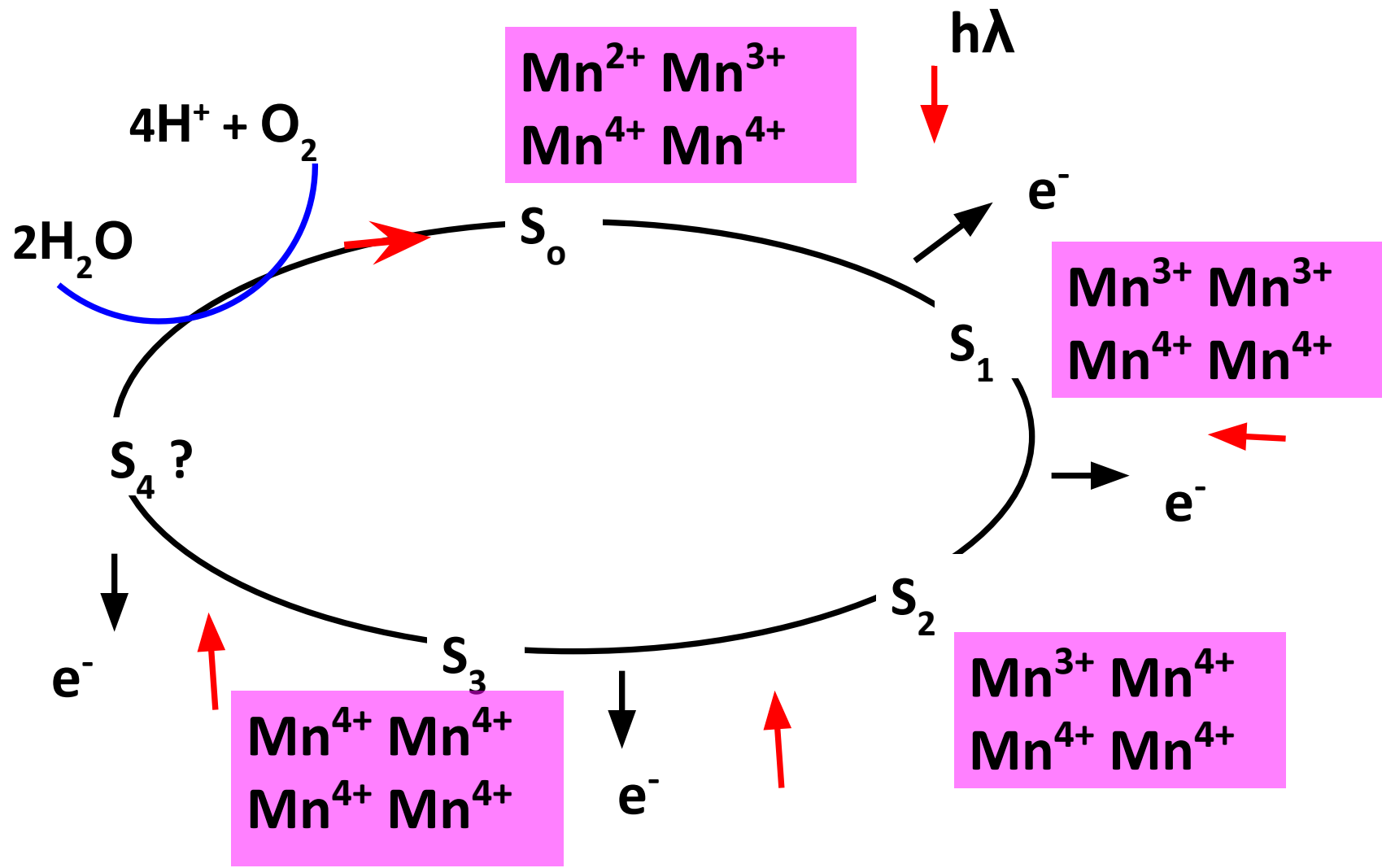
©1996, Wei-Zhong He, Ph.D.



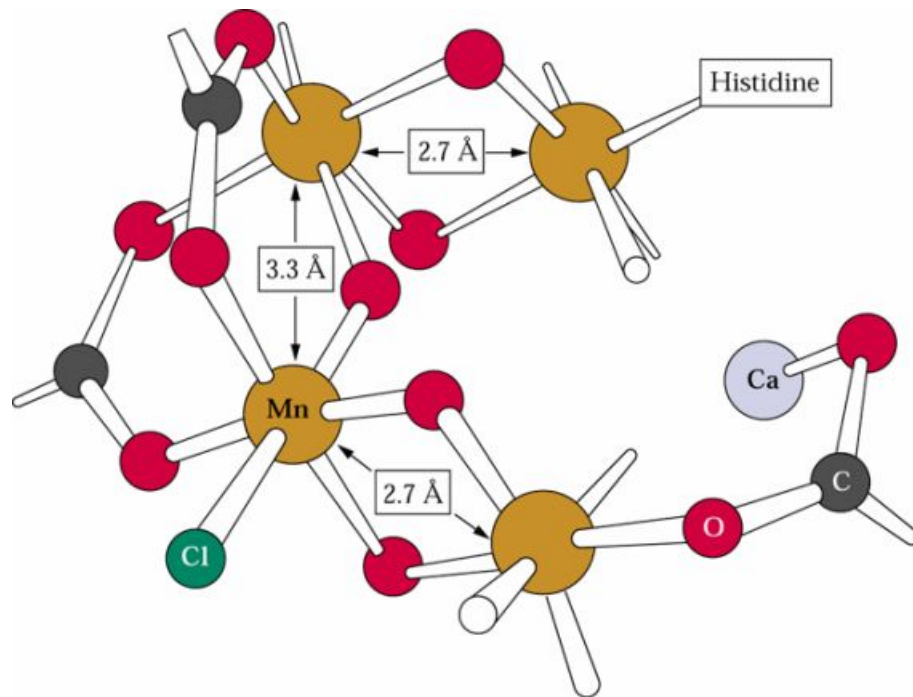
Водоокисляющая система



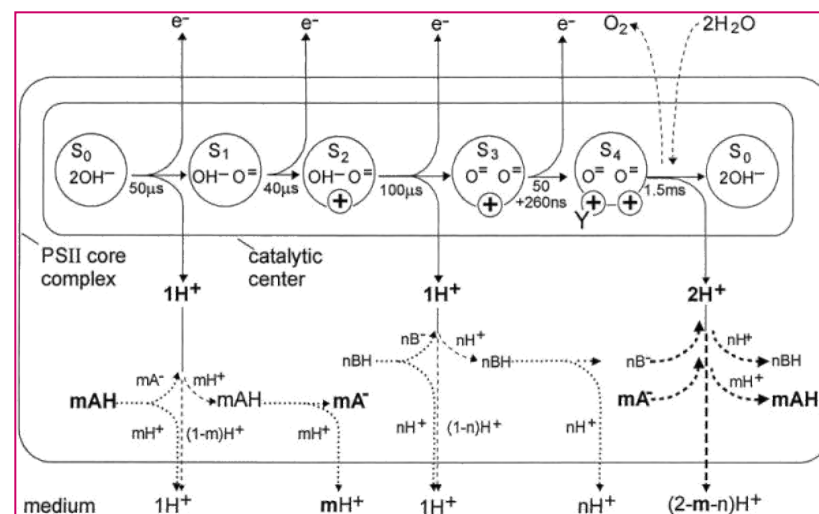
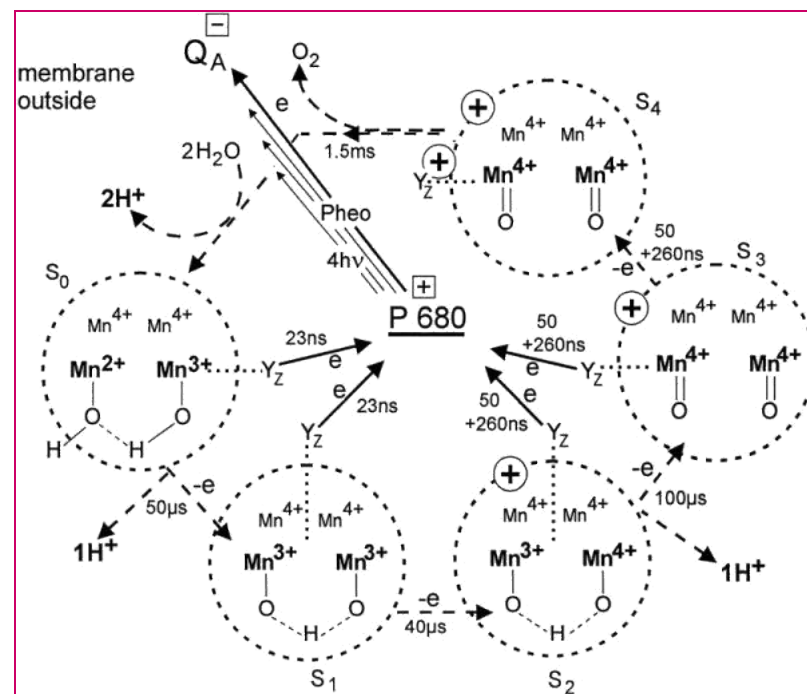
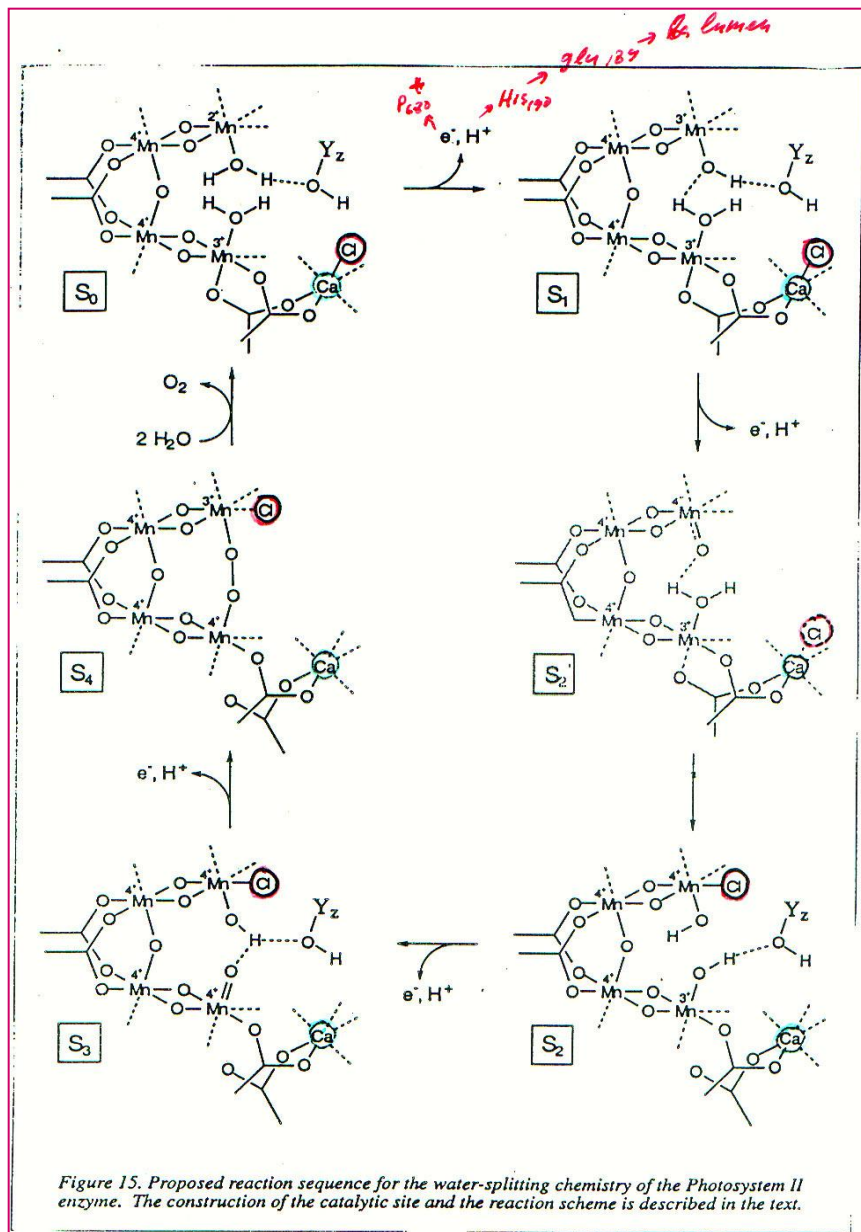
СИСТЕМА ФОТООКИСЛЕНИЯ ВОДЫ : So-S4-цикл



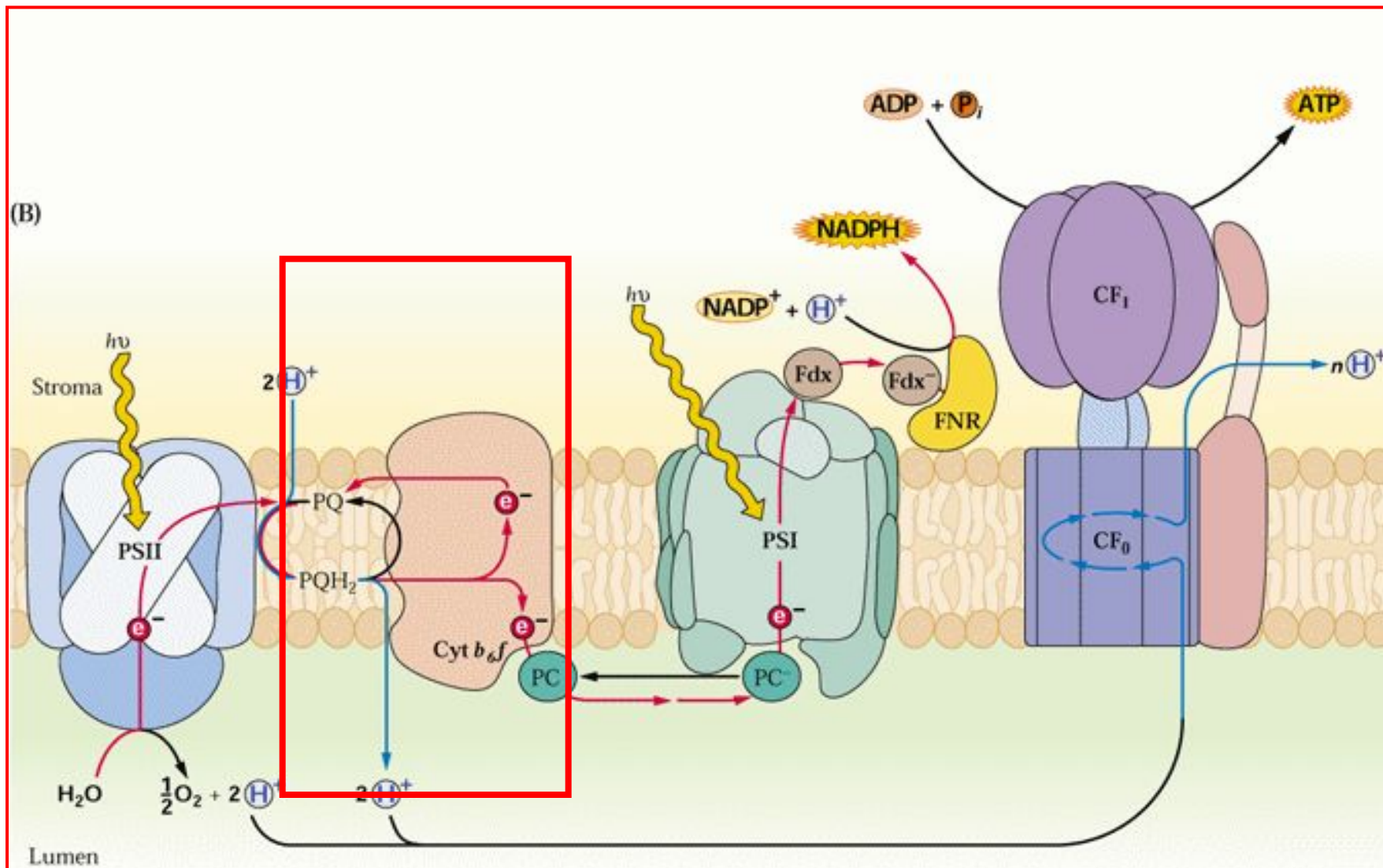
Mn Структура Mn кластера



Модели работы системы фотоокисления воды

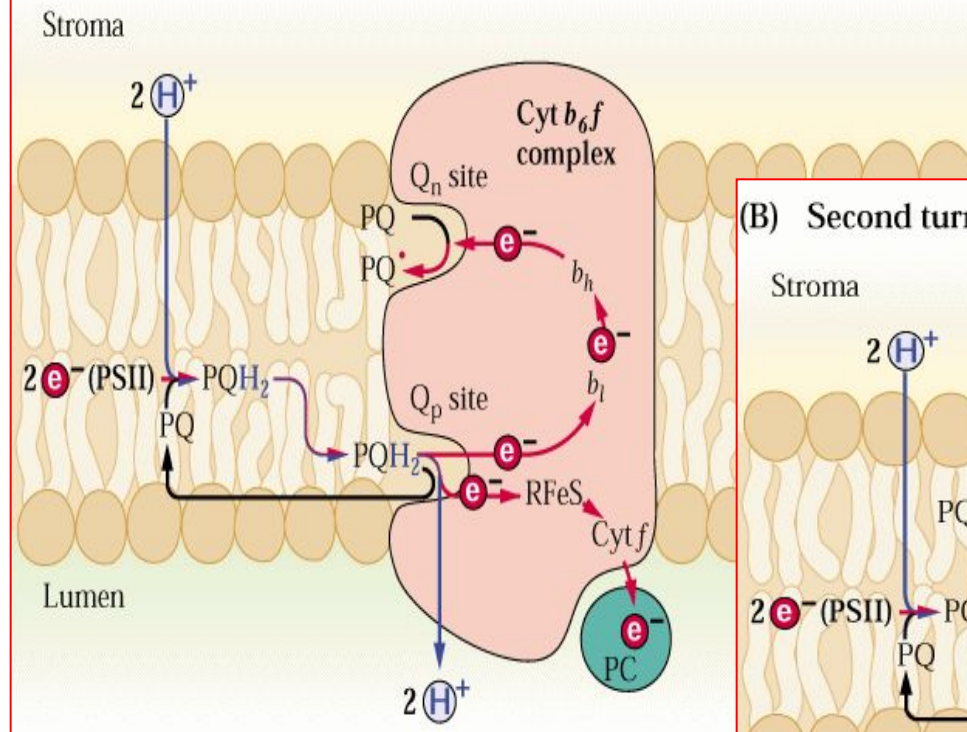


Организация ЭТЦ фотосинтетического аппарата

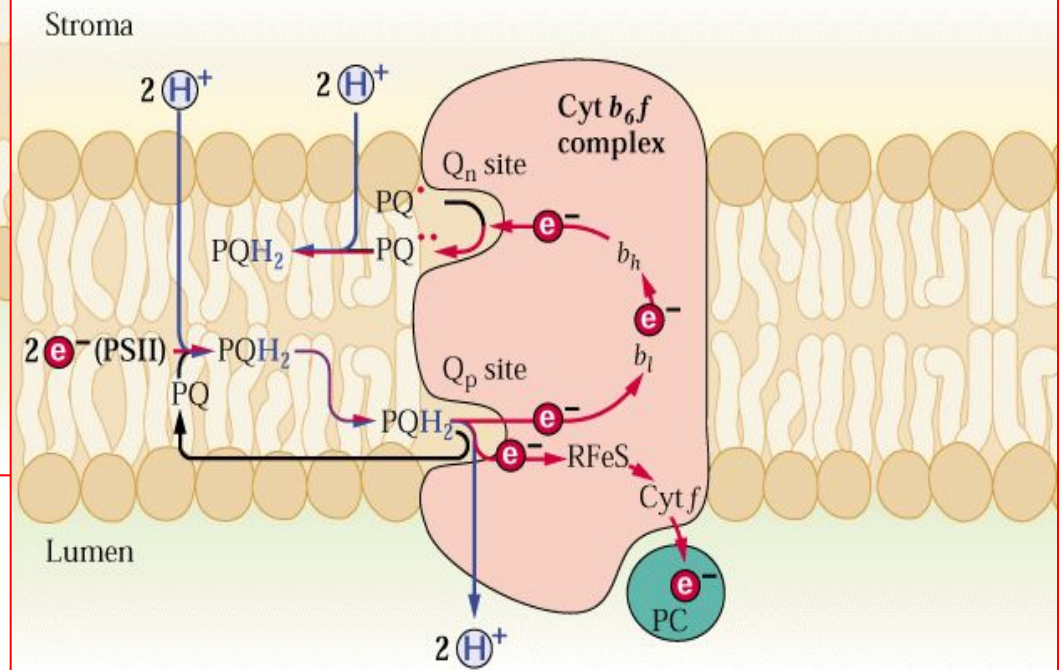


$\text{Cyt } b_6f$ -комплекс: два такта работы Q-цикла

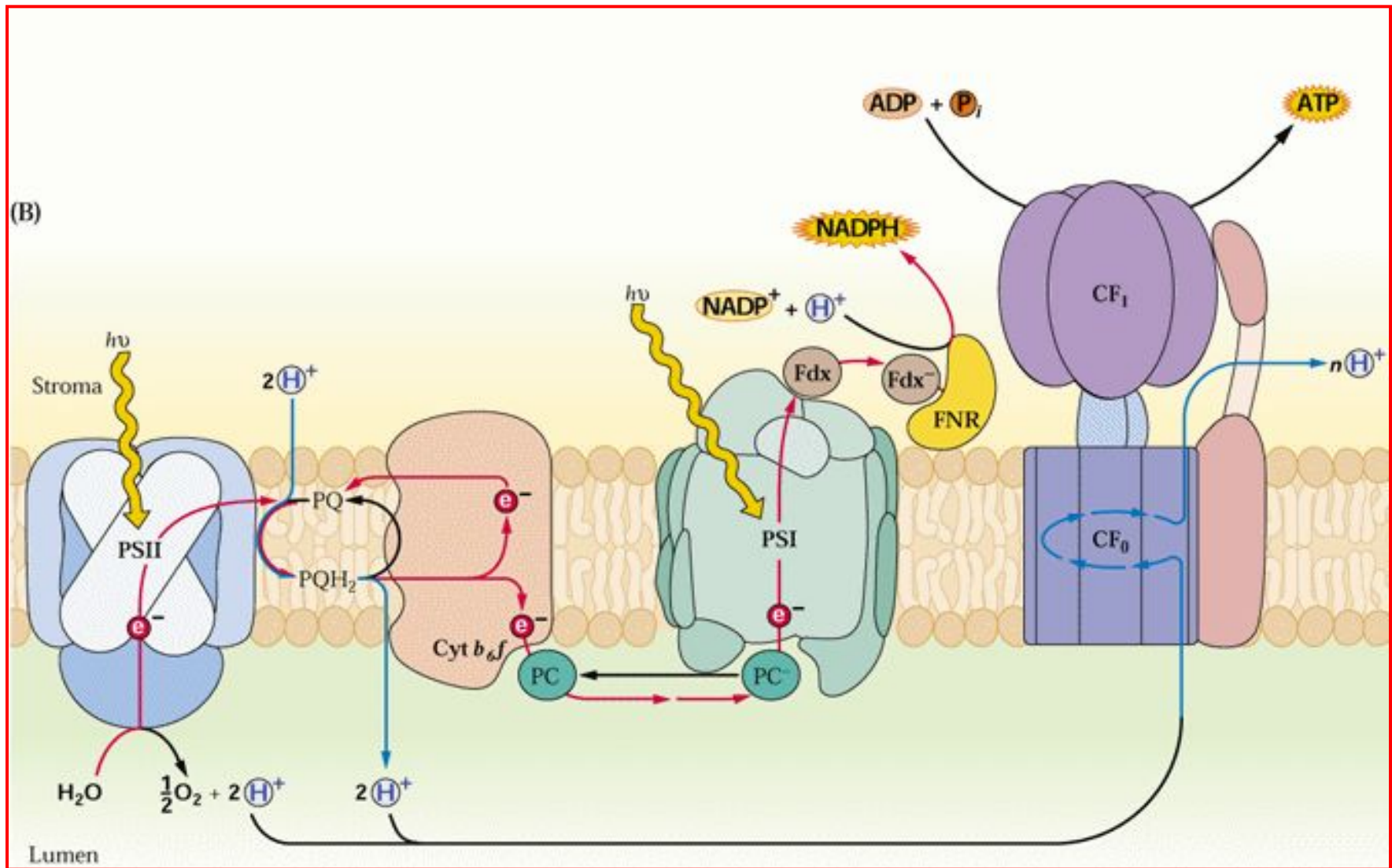
(A) First turnover



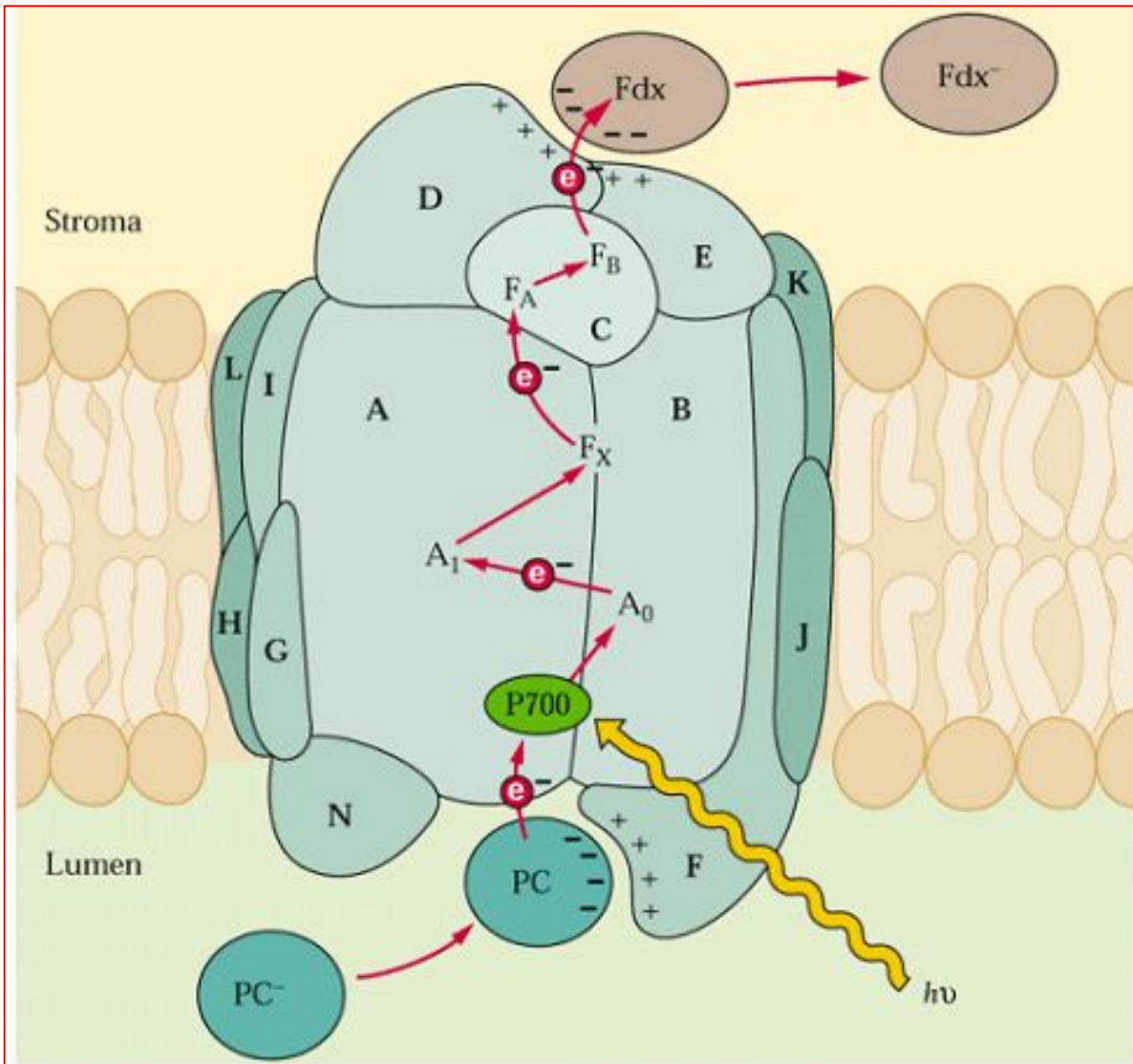
(B) Second turnover



B_6f -комплекс: два такта работы Q-цикла



Структура РС фотосистемы I

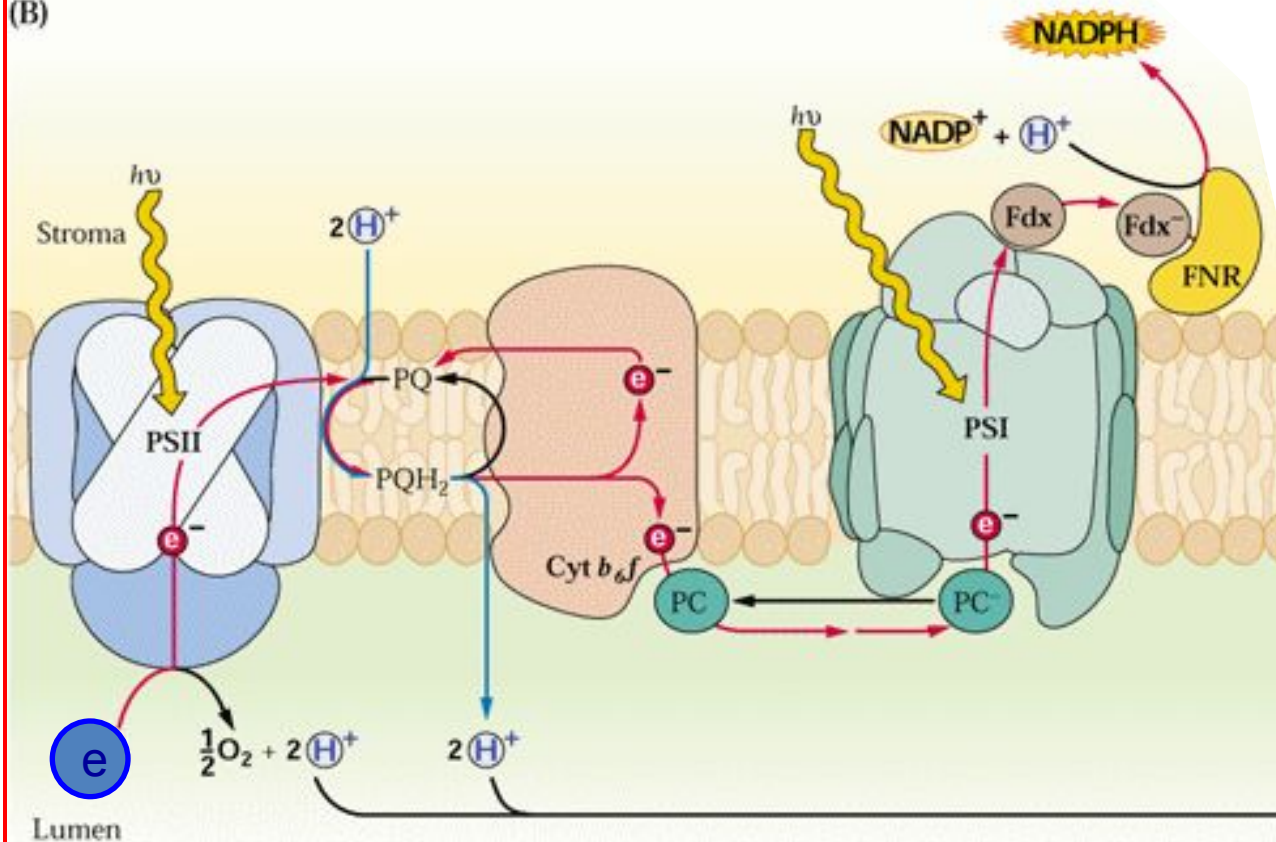


13 белков:

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

Нециклический транспорт электронов

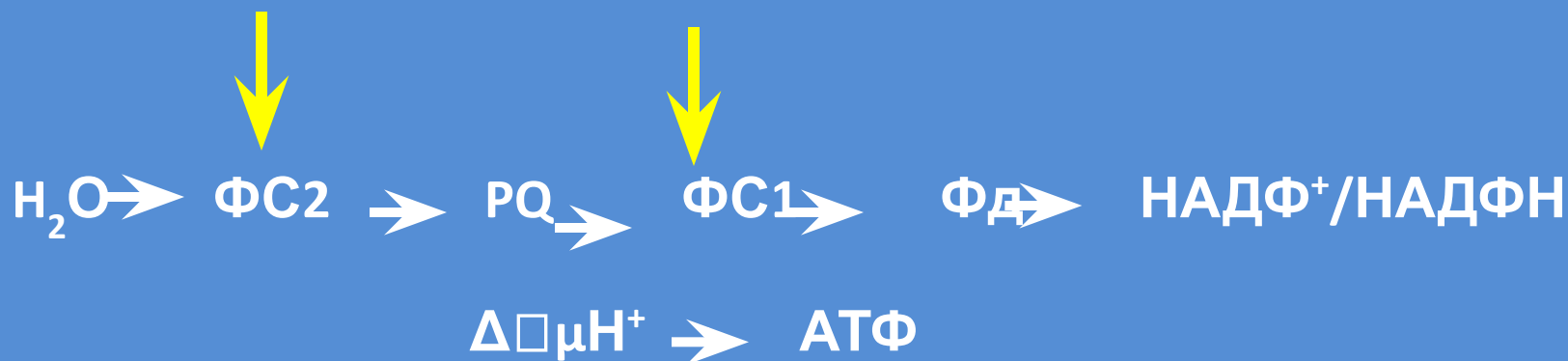
(B)



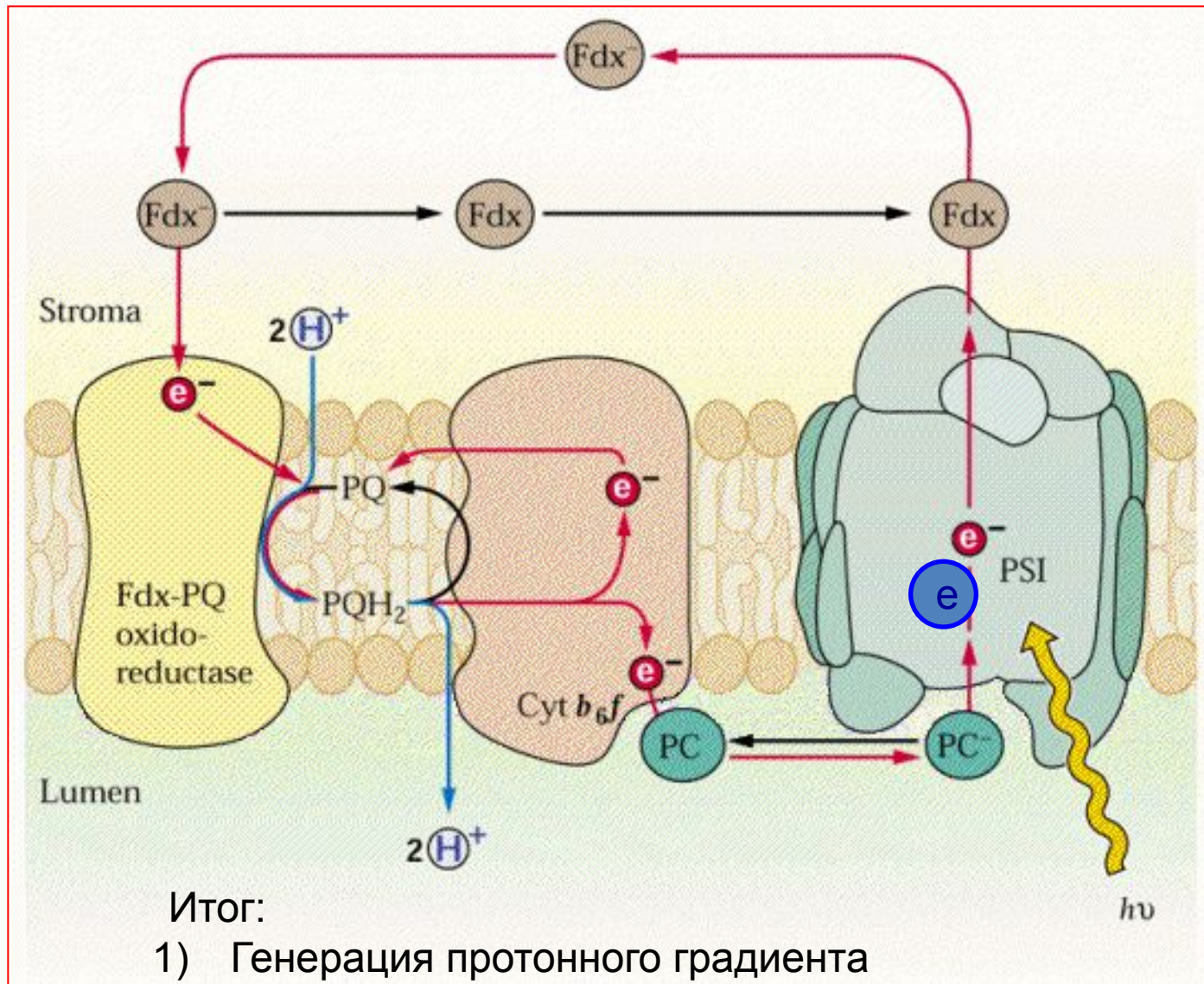
Итоги:

- 1) Генерация протонного градиента;
- 2) Синтез НАДФН
- 3) Побочный продукт - кислород

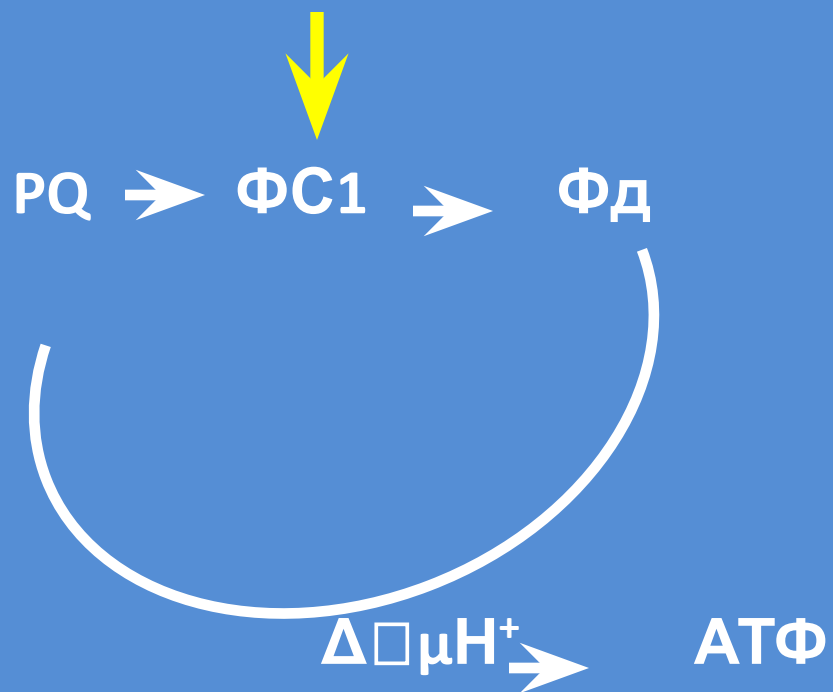
Нециклический электронный транспорт



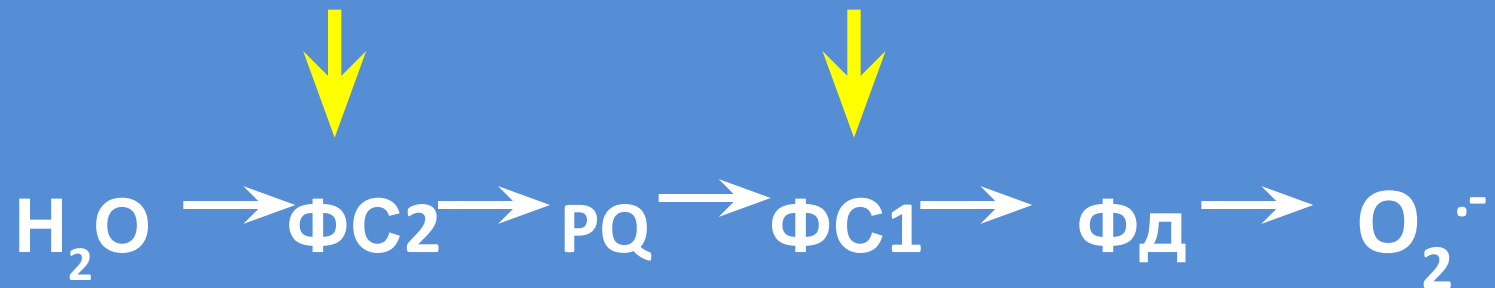
Циклический транспорт электронов



ЦИКЛИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ

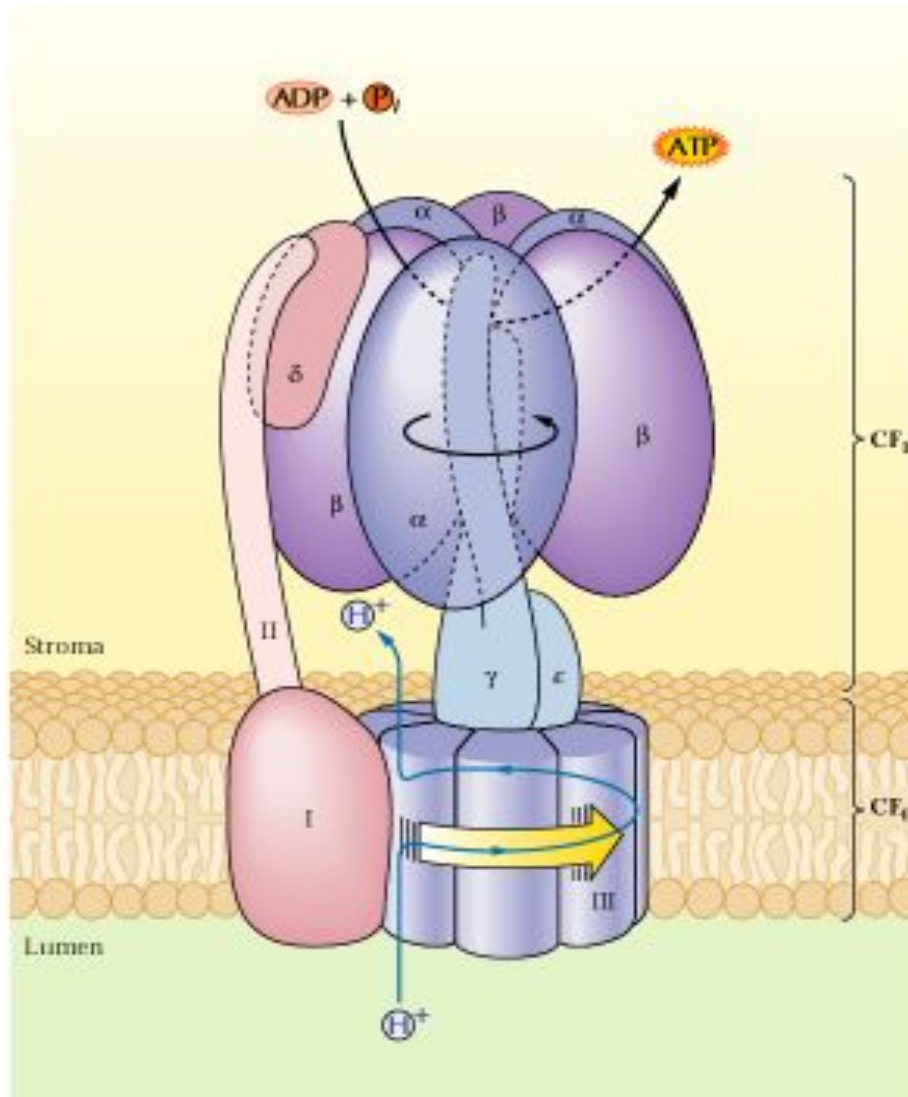


ПСЕВДОЦИКЛИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ



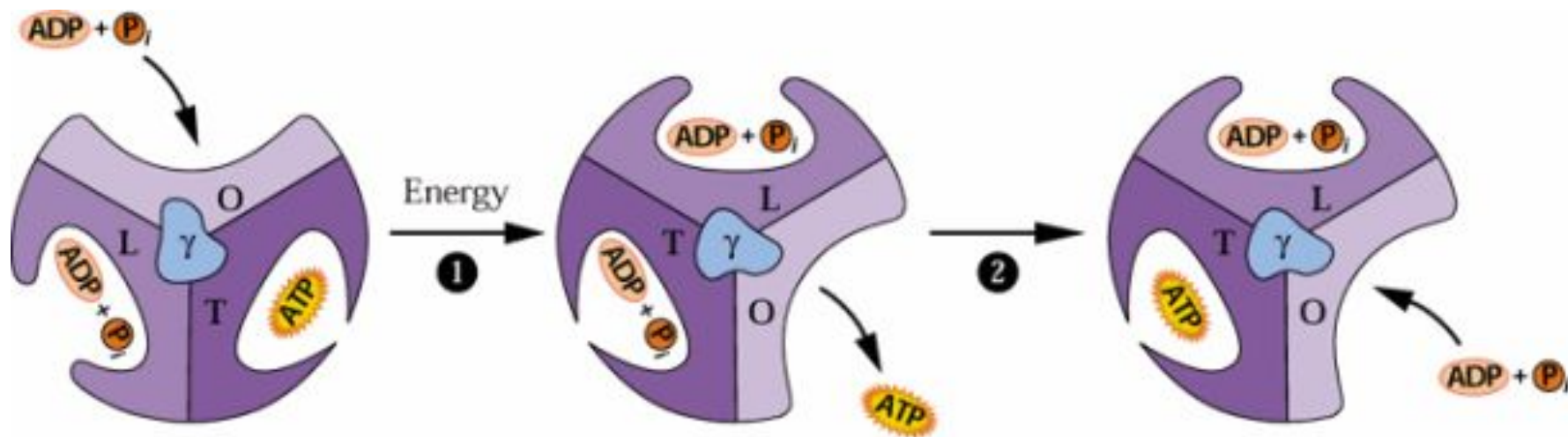
АТФ-азный комплекс

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



Механизм работы АТФ-синтазы

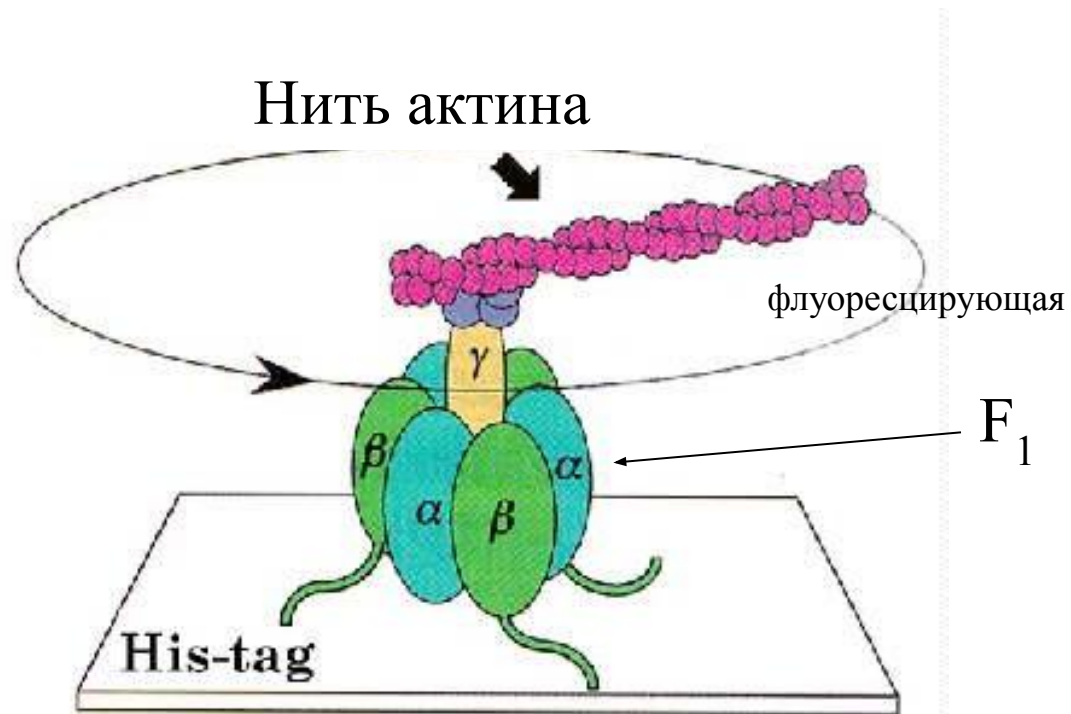
Р. Boyer и J. Walker (Нобелевская премия 1997).



Ротационный механизм

O – open «открыто», T – tight «закрыто» и L – loose «слабосвязанно»

Вращение нити актина в реальном времени



W. Junge, H. Lill & S. Engelbrecht
TIBS 22, 420 - 423 (1997)