Реферат

Дисциплина: Физиология растений с основами биохимии

Тема: «Каротиноиды. Определения. Значение для растений»

**План**

Введение

Исторические данные

1. Основная часть

1.1 Каротиноиды

1.2 Свойства каротина

1.3 Физиологическая роль каротиноидов

1.4 Каротиноиды и летучие ароматные вещества

Заключение

**Введение**

Впервые каротин был выделен в 1831 году Вакенродером из желтой репы и моркови. По имени этой последней - Daucus carota - он и получил свое название. Несколько лет спустя, в 1837 году, Берцелиус путем экстрагирования спиртом выделил из осенних листьев зеленых растений желтое красящее вещество, названное им ксантофиллом. В 1847 году Цейзе описал пигмент моркови, присвоив ему предположительно эмпирическую формулу С5 Н 8. Позднее, в 1861 году, Гуземан приписал каротину новую эмпирическую формулу С18 Н24О на основании данных элементарного анализа на углерод и водород (С = 84,14, Н = 9,80 и С = 83,98, Н = 9,77). В 1883 году Бородиным было сделано наблюдение, легшее в основу всех дальнейших исследований в области красно-желто-оранжевых природных пигментов. Бородин доказал, что желтый пигмент, извлеченный из зеленых растений, не вполне идентичен каротину моркови и состоит из смеси минимум двух различных пигментов, в которой каротин присутствует лишь как составная часть в тех или иных количествах. Предложение Бородина подтвердилось в работах еще одного русского ботаника - Монтеверде и других исследователей. Так было положено начало изучению комплекса каротиновых красящих веществ, которое продолжается и до настоящего времени. Предложенная Арно эмпирическая формула для каротина оставалась не опровергнутой в течении 20 лет. Усилия ученых в конце XIX и в первые годы XX ст. были направлены к тому, чтобы внести какую-либо определенность в характеристики и классификацию желто-оранжевых растительных пигментов. Бугарель получил каротин из зеленых листьев в кристаллическом виде и назвал его эритрофиллом. Другие исследователи пытались разделить и классифицировать спутников каротина. В своих работах они приняли простейшие физико-химические приемы - фильтрование через активный уголь, обработку различными растворителями и т.д. Некоторая наметка на возможность классификации желтых пигментов появилась тогда, когда в Сорби и Краус обратились к помощи спектрального анализа, определив полосы поглощения растворов веществ, выделенных из различных растворительных материалов. Однако и тут, как правильно отмечает Любименко, “несмотря на наличность оптических отличий у исследованных Краусом пигментов, этот ученый не склонен был придавать им большого значения и вместо того, чтобы ближе изучить химические и физические признаки отдельных представителей намеченных групп, он просто объявил их формами ксантофилла”. Некоторое оживление в исследовании природных красящих наметилось в начале текущего столетия. Оно связано с работами Вальштеттера по исследованию хлорофилла, разделению и идентификации пигментов, сопутствующих ему в растительных органах. В своей работе “Исследование хлорофилла” Вильштеттер посвящает отдельную главу “желтым спутникам” этого распространенейшего в природе пигмента. Вильштеттер и Миг в 1907 году выделяли каротин из сушенных листьев жгучей крапивы путем экстрагирования петролейным эфиром. По своим свойствам этот пигмент оказался совершенно идентичным каротину из моркови. Анализ очищенного вещества дал следующие результаты в трех пробах: I. С = 89,09 II. С = 89,50 III. С = 89,23 Н = 10,48 Н = 10,59 Н = 10,54 Среднее соотношение между С и Н в анализах Вильштеттера и Мига было получено равным 1,406 (у Арно - 1,428). Такой результат более всего приближается к эмпирической формуле С5 Н7. Определения же молекулярного веса вещества по точке кипения в хлороформе и сероуглероде привели авторов к окончательной формуле С40Н56. Вильштеттер и Миг подтверждают правильность своих выводов также на примере анализа иодида каротина, в результате которого было получено: I. С = 51,62 II. С = 51,69 Н = 6,20 Н = 6,25 I = 41,53 I = 41,71 Эти данные более соответствуют формуле С40Н56I3 (С = 52,35; Н = 6,15; I = 41,50), чем формуле для иодида, предположенной Арно (С26Н38I). Вольштеттер разграничил понятия “каротин” и “ксантофилл” и характеризовал ксантофилл, как оксипроизводное каротина. Вольштеттер указал также на ошибку Гуземана, принимавшего свое оксисоединение за каротин, в то время как по расчетам Вильштеттера оно как раз соответствовало ксантофиллу, имеющему формулу С40Н56О2. Таким образом из работ Вильштеттера вытекает, что в растениях обнаружено как будто только два желтых пигмента - каротин и ксантофилл. Эмпирическая формула каротина, данная Вильштеттером, получила впоследствии подтверждение согласно структурному анализу. Существование же, кроме каротина, только одного ксантофилла было сомнительным, так как еще до исследований Вильштеттера, ботаниками был накоплен значительный материал по извлечению растительных желтых пигментов, обладающих различными спектральными характеристиками и растворимостями. Имеется в виду цитированные выше работы Бородина и других авторов.

Впрочем и сам Вильштеттер, в конце концов, выразил сомнение в однородности полученных им препаратов, что в последствии целиком оправдалось. Разнообразие желтых, красных и оранжевых красящих веществ растений в это время было подтверждено также фактом выделения углеводорода ликопина в целом ряде растений, где он сопутствует каротину ксантофиллу. Было установлено также наличие ликопина в томатах. Назревала необходимость ввести хотя бы предварительную рациональную классификацию каротиновых красящих веществ. Первая попытка в этом направлении сделана в 1916 году Любименко в его работе “О превращениях пигментов пластид в живой ткани растения”. Классификация Любименко базировалась на двух признаках - растворимости пигментов в одном и том же органическом растворителе и сходстве спектров поглощения в сероуглеводороде, определяющихся визуально при помощи спектроскопа.

В 1928 году Цейхмейстер и его сотрудники, каталитически гидрируя каротин, установили, что его молекула содержит большую алифатическую группировку. Дальнейшие работы по выяснению строения каротина принадлежат, главным образом, Карреру, широко использовавшему хроматографический метод Цвета для разделения пигментов и их изомеров. В 1930 году, т.е. почти через сто лет после открытия каротина, была установлена его структурная формула. В этот же период времени были выделены и изучены некоторые изомеры каротина и ряд каротиноидов. Возникла новая современная классификация каратиновых красящих веществ. Согласно этой классификации все известные нам каротиновые красящие вещества по структурному признаку можно разделить на две основных группы: соединения с 40 углеродными атомами в молекуле и соединения с числом атомов углерода в молекуле меньшим 40. К первой группе принадлежат углеводороды (каротин, его изомеры и ликопин), оксисоединения - непрерывные спирты, получившие собирательное название “ксантофиллов”, и оксосоединения (кетоны). Вторая группа каротиновых красящих веществ представлена карбоновыми и оксикарбоновыми кислотами. Кроме того, обнаружено еще несколько специфических каротиноидов, выделенных из органов животных. Число углеродных атомов в их молекуле достигает 80 (афаницин).

**1. Основная часть**

**1.1 Каротиноиды**

В подавляющем большинстве случаев изомеры каротина в природных источниках сопровождаются тем или иным количеством чрезвычайно родственных им по строению других растительных пигментов - каротиноидов. Некоторые из этих каротиноидов, как будет указано далее, обладают также провитаминной активностью. Другие лишены этих свойств, но, будучи частыми спутниками каротина в исходных материалах, являются балластом, от которого нужно освобождаться при приготовлении чистых препаратов каротина и при аналитическом определении активности. Каратиноиды, так же как и изомеры каротина, принадлежат к полиеновым естественным красящим веществам. Их молекулы построены по аналогичному с каротином структурному принципу - циклы или псевдоциклы соединены алифатической группировкой из изопреновых остатков. Между каротином и каратиноидами существует, повидимому, также и определенная генетическая связь. Следует отметить, что некоторые растительные продукты накапливают в себе, наряду с каротином, преимущественные количества какого-либо или нескольких каротиноидов (например, ликопин в томатах, криптоксантин в желтой кукурузе и др.) Количество различных каротиноидов, образующихся в органах растений, может быть чрезвычайно разнообразным и насчитывает иногда несколько десятков отдельных представителей. Каротиноиды в настоящее время еще далеко не полностью изучены. Более или менее точные данные о строении и свойствах известны лишь для основных пигментов данной группы. Из каротиноидов углеводородного характера известен один ликопин, широко распространенный в природе (оматы, некоторые фрукты и ягоды). По своей структуре он отличается от каротина наличием на концах молекулы не иононовых циклов, а псевдоиононов. Хотя ликопин и принято относить к каротиноидам, но он фактически является алифатическим изомером каротина, так же как и последний, углеводородом с эмпирической формулой С40Н56. Отдельную группу каротиноидов составляет ряд ненасыщенных спиртов производных каротина. Они носят общее название ксантофиллов, благодаря тому, что их первый представитель был обнаружен в желтых листьях. Из ксантофиллов наиболее близок к каротину криптоксантин (пигмент кукурузы), имеющий эмпирическую формулу С40Н56О. Другой представитель подгруппы ксантофиллов с эмпирической формулой С40Н56О - рубиксантин. У него имеется также один гидроксилированный атом иононовый цикл, второй же раскрытый (псевдоионон): Каротиноид-ксантофилл с двумя гидроксилированными иононовыми циклами и эмпирической формулой С40Н56О2 (пигмент яичного желтка) носит название зеаксантин: Изомером зеаксантина является ксантофилл желтых листьев (лютеин), у которого первый гидроксилированный цикл иононовый, второй же иононовый. Далее в списке каротиноидов подгруппы ксантофиллов следует флавоксантин (пигмент лютика) с эмпирической формулой С40Н56О3, два изомера - виолаксантин (пигмент анютиных глазок) и тараксантин (пигмент одуванчика) с эмпирической формулой С40Н56О4. Строение этих оксипроизводных каротина еще недостаточно выяснено. К ксантофиллам относится также фукоксантин (пигмент бурых водорослей) с эмпирической формулой С40Н60О6. Капсантин С40Н58О3 - главный пигмент кожицы плодов паприки - подобно криптоксантину имеет в своей молекуле один гидроксилированный иононовый цикл. На другом же конце молекулы капсантина – псевдоцикл. Следующая подгруппа каротиноидов принадлежит к оксосоединениям. Из них наиболее изучен родоксантин С40Н50О2. В свое время родоксантин считался единственным кетопроизводным каротина. Однако теперь известны также афанин С40Н54О, являющийся монокетопроизводным каротина и миксоксантин С40Н54О - аналогичное производное каротина. К монокетонам относится также, и каротиноид животного происхождения эхиненон С40Н58О + Н2. Из каротиноидов с числом углеродных атомов, меньшим 40, наиболее известны кроцетин и биксин (карбоновые кислоты) и азафрин (оксикислота). Вообще говоря, представители этой группы каротиноидов гораздо реже встречаются в природе и накапливаются только в растениях. Среди них не найдено углеводородов. Существуют предположения, в связи с этим, что каротиноиды с числом углеродных атомов 40 образуются в органах растений путем окисления каротиноидов с 40 углеродными атомами в молекуле. Кроцетин С20Н24О4 является желтым пигментом шафрана. В нем четыре кислородных атома находятся в двух карбоксильных группах. Популярный краситель для пищевых жиров биксин С24Н30О - красный пигмент семян Bixa orellana - представляет собой метиловый эфир дикарбоновой кислоты норбиксина С24Н28О4. Другой краситель для жиров - азафрин С27Н38О4, получаемый из тропических растений видов Scrophulariacea, является оксикислотой.

**1.2 Свойства каротина**

Кристаллический каротин представляет собой вещество темного медно-красного цвета с блестящим металлическим оттенком. Чистые изомеры каротина отличаются по оттенку окраски. Кристаллы каротина оранжево-красные с ярким блеском, каротин образует фиолетовые кристаллы с металлическим блеском. Форма кристаллов каротина еще недостаточно изучена. Следует предполагать наличие полиморфизма, главным образом в зависимости от природы растворителя. Олкович и Маттилл отмечают, кроме того, зависимость формы кристаллов от условий кристаллизации - температуры, концентрации, скорости охлаждения, продолжительности стояния раствора. По Цехмейстеру, каротин из смеси сероуглерода и спирта выкристаллизовывается в четко выраженных кубиках, из петролейного эфира, выпадает в виде призм; каротин из бензина выкристаллизовывается в виде призм или пучков игл. Олкович и Маттилл наблюдали при кристаллизации каротина образование ромбоэдров (из петролейного эфира), треугольных пластинок (из ацетона), игл (из хлороформа и метанола), пучков игл (из сероуглерода и абсолютного спирта), квадратных пластинок (из петролейного эфира и метанола). Авторы считают, что, несмотря на различие формы, каротин всегда кристаллизуется в гексагональной системе. Совершенно чистый каротин не имеет запаха. Однако в связи с тем, что даже при самом тщательном хранении каротина в нем всегда образуется некоторое количество продуктов разложения, каротин приобретает приятный запах корней флорентийской фиалки, вызываемый иононом.

**1.3 Физиологическая роль каротиноидов**

Каротиноиды являются обязательными компонентами пигментных систем. Они выполняют роль дополнительных пигментов, которые передают энергию поглощенных квантов хлорофиллу *а* для совершения фотохимической работы. Особенно возрастает их значение как светоулавливающих систем в сине-фиолетовой и синей частях спектра в затененных местах, т. е. когда преобладает рассеянная радиация.

Имеются доказательства, что каротиноиды выполняют защитную функцию, предохраняя хлорофилл от фотоокисления. Еще в 1913 г. Д. И. Ивановский установил, что в пробирках, выставленных на прямой солнечный свет, степень разрушения хлорофилла зависела от концентрации каротиноидов в растворе.

У дефектных по каротиноидам мутантов кукурузы и подсолнечника, а также при экспериментально нарушенном образовании каротиноидов наблюдается быстрое фотоокисление хлорофилла.

Высказывается также предположение о прямом участии каротиноидов в расщеплении воды и кислородном обмене при фотосинтезе. Особое значение придается *виолаксантиновому циклу.*

При освещении в зеленых листьях происходит превращение диэпоксидксантофилла виолаксантина в безэпоксидный ксантофилл зеаксантин. В независимой от света реакции благодаря включению кислорода происходит обратное превращение зеаксантина в виолаксантин. Возможно, этот цикл служит для удаления излишков кислорода, образующихся при фотолизе воды.

В верхушках побегов растений каротиноиды обеспечивают определение направления света и их ориентацию к световому потоку за счет фототропизма.

**1.4 Каротиноиды и летучие ароматные вещества**

Многие продукты биотрансформации каротиноидов являются важными пахучими веществами, определяющими запах пищевых продуктов и цветов (иононы, дамасконы, дамасценоны). Сладковато-цветочный запах чёрного чая, табака, винограда и других фруктов во многом связан именно с такими изопреноидными веществами - "обломками" больших молекул каротиноидов.

**Заключение**

Функции каротиноидов многообразны. В качестве вспомогательных фотосинтетических пигментов каротиноиды поглощают кванты света в коротковолновой области спектра, которые затем передаются на хлорофилл. У цианобактерий энергия света, поглощенная каротиноидами, поступает в основном в I фотосистему. Эффективность передачи энергии для разных каротиноидов колеблется от 30 до 90%. Известно участие каротиноидов в осуществлении реакций фототаксиса, а также в защите клетки от токсических эффектов синглетного кислорода.

Каротиноиды синтезируются некоторыми микроорганизмами и всеми растениями, в клетках которых участвуют в фотосинтезе и процессах, связанных с поглощением света (фототаксисы, фототропизмы и др.). Обусловливают окраску плодов, осенней листвы, колоний ряда микробов. В организме животных и человека из каротинов, поступающих с пищей, образуется витамин А.

**Список литературы**

1. Савинов Б.Г. Каротин (провитамин А) и получение его препаратов. - Киев: Издательство Академии Наук Украинской ССР, 1948.
2. Третьяков Н.Н. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений Ф50 / Н.Н. Третьяков, Е.И. Кошкин, Н.М. Макрушин и др.; под ред. Н.Н. Третьякова. – М.: Колос, 2000.
3. Сисакян Н.М., Биохимия и физиология витаминов, 1953.