

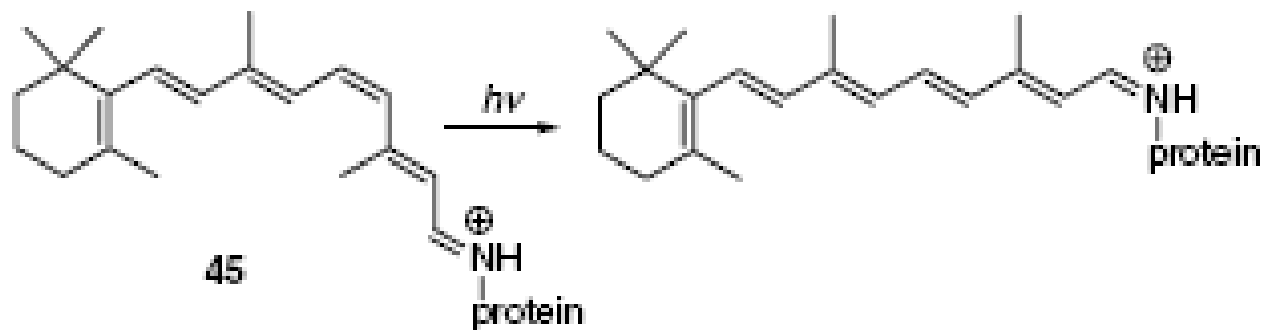
MUNI
SCI

Fotochemie Vidění

Dominik Heger (fyzikální fotochemik)

Osnova

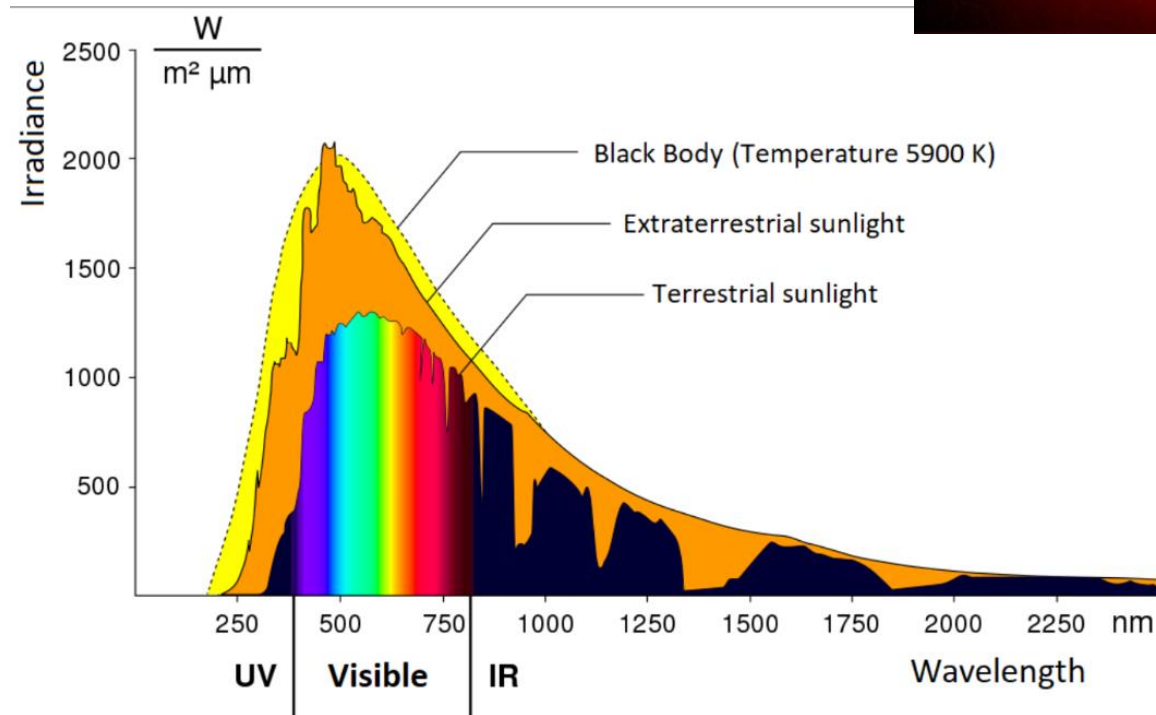
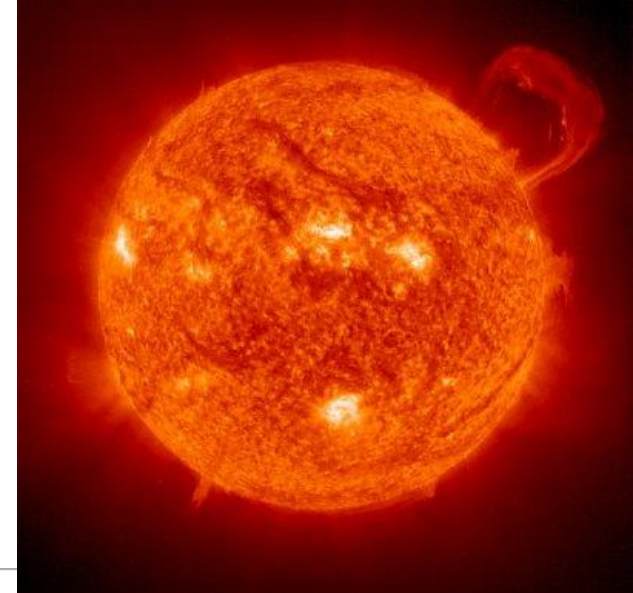
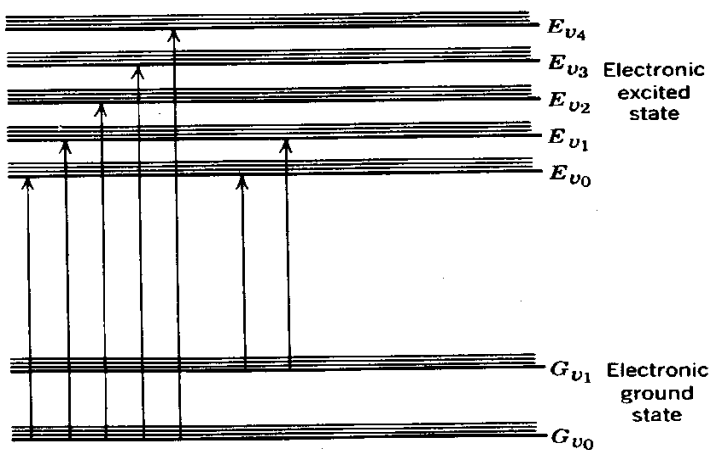
1. Lehký úvod do fyziologie oka
2. Vnímání barev
3. 11-*cis*-retinal: chromofor pro tyčinky i čípky
4. Fotochemická izomerizace na dvojné vazbě
5. Od fotochemie k vyslání nervového vzruchu
6. Zpětná izomerizace all-*trans*-retinalu



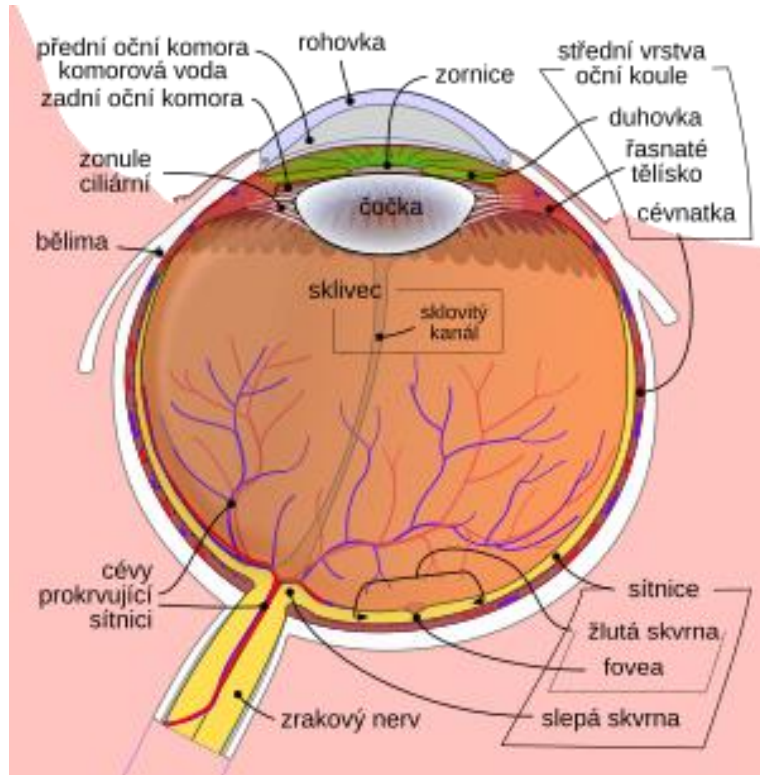
Otázky

- Jak vidíme? Jaký je mechanismus vidění?
- Proč vidíme barevně roztočený černobílý disk? (Benhamův disk)
- Co jsou odstíny a jas barev?
- Jaký je vztah mezi strukturou organických látek a jejich barvou (absorpčním spektrem)?
- Jak jednoduchý fyzikální model částice v potenciálové jámě může pomoci vysvětlit pozice absorpčních maxim?
- Jak jedna molekula (11-*cis*-retinal) může fungovat pro vidění různých barev?
- Jaká je bariéra rotace kolem jednoduché a dvojné vazby?
- Jak se překlopí all-*trans*-retinal zpět na 11-*cis*-retinal?
- Jak dlouho zůstane rhodopsin aktivní?
- Jak dlouho trvá, než se vypálený rhodopsin obnoví?

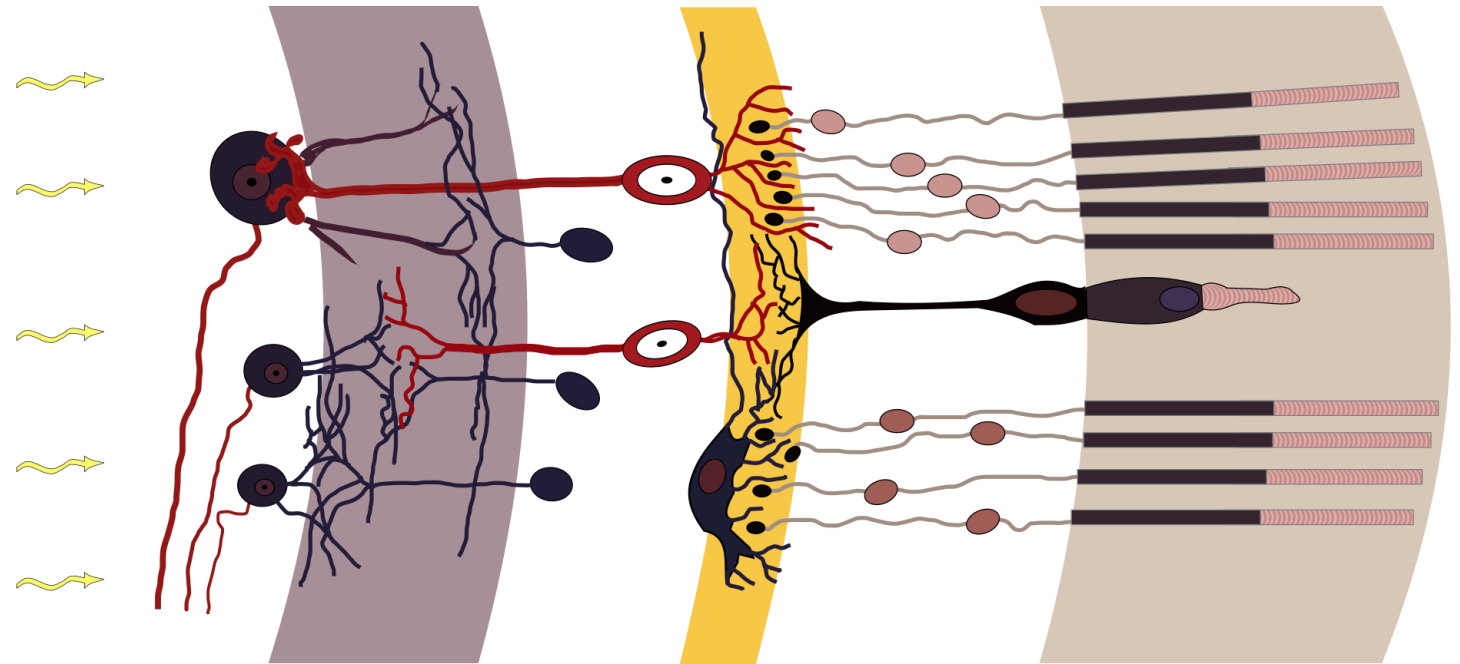
Slunce – černé těleso



Anatomie oka

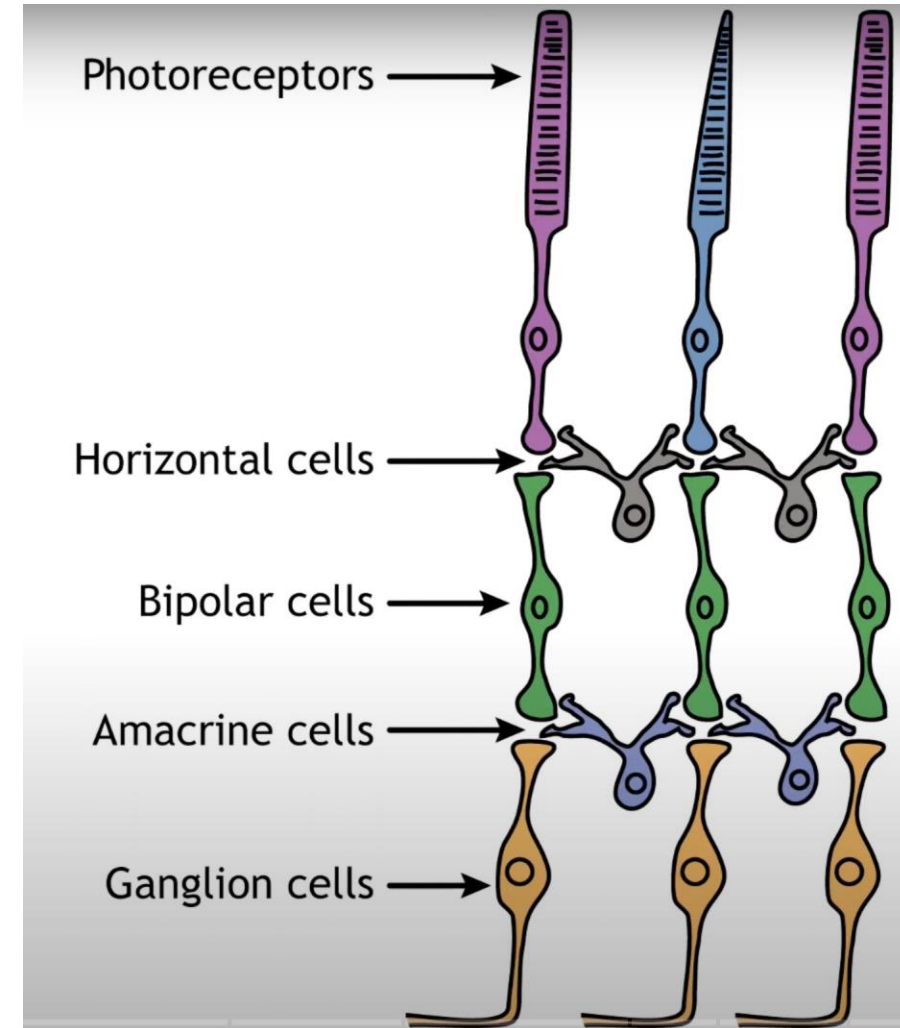
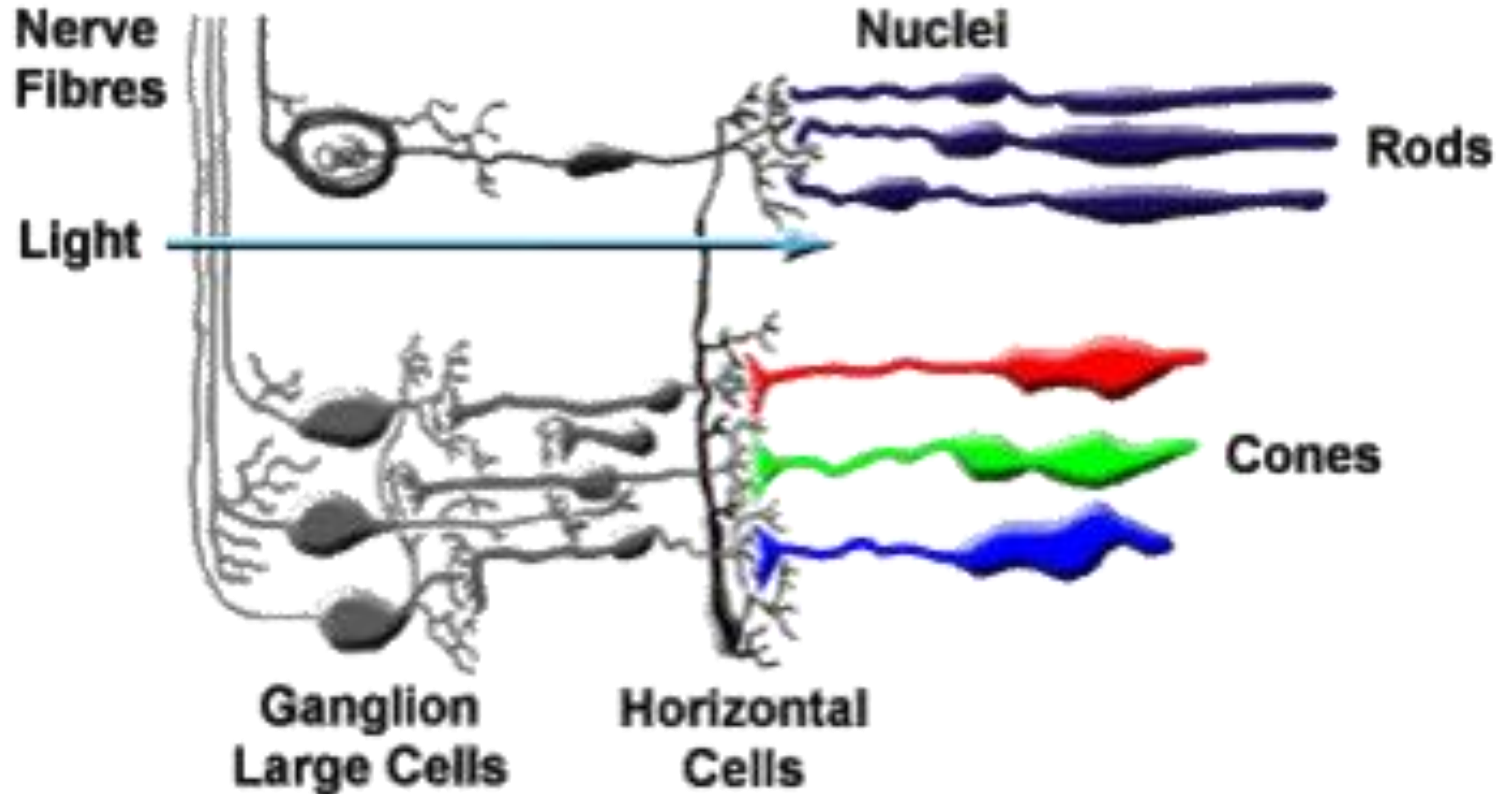


Invertovaná sítnice



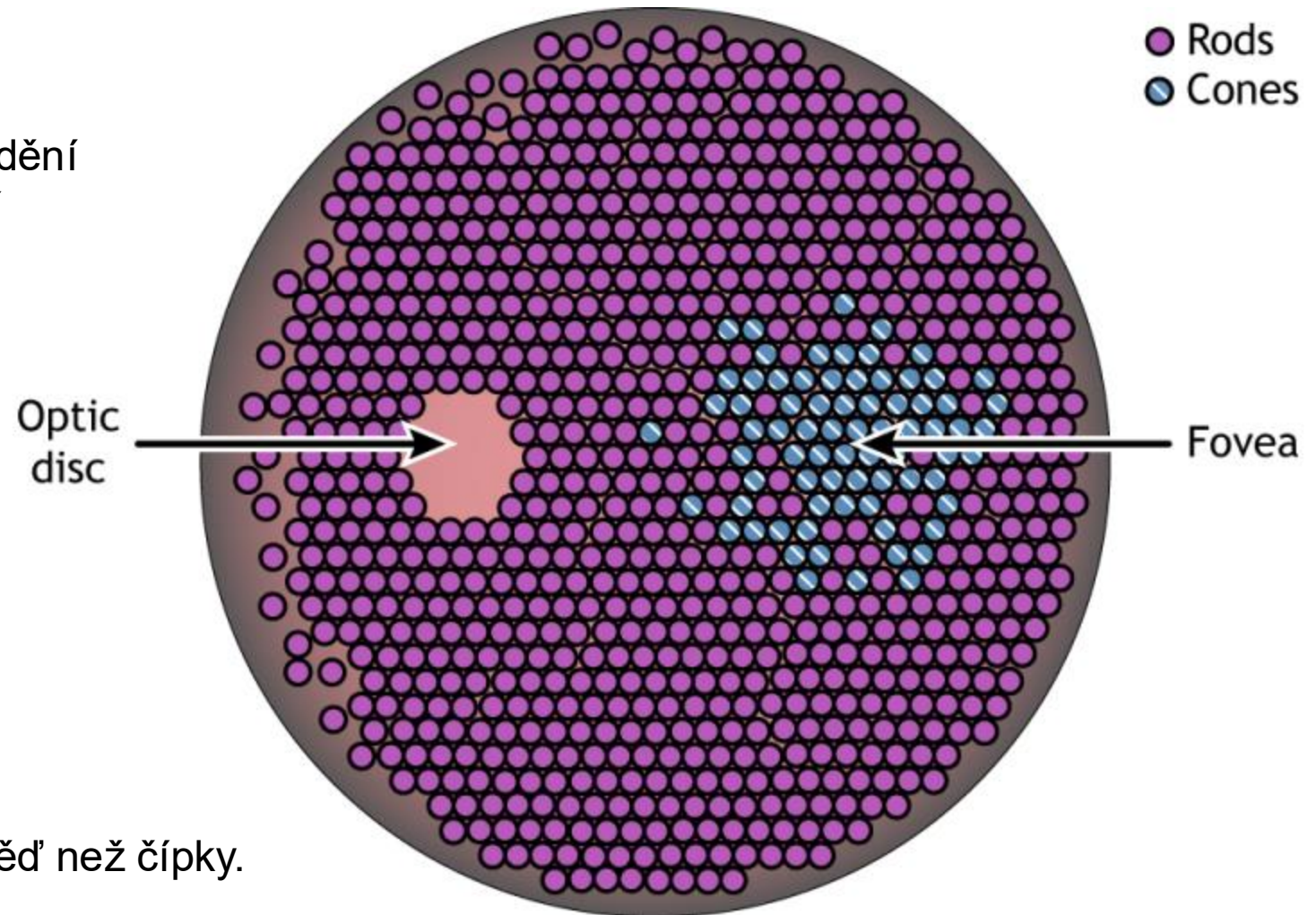
Tyčinky a čípky

The Retina



Tyčinky a čípky: jejich rozložení na sítnici

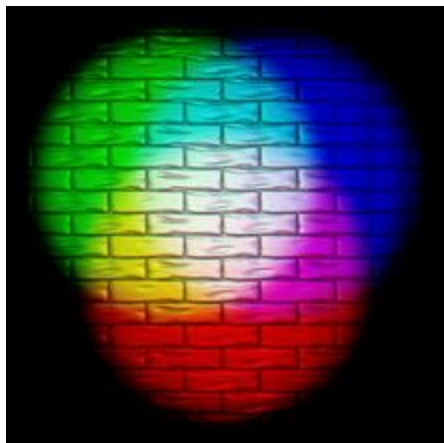
90 milionů tyčinek – černobílé vidění
5 milionů čípků – barvené vidění



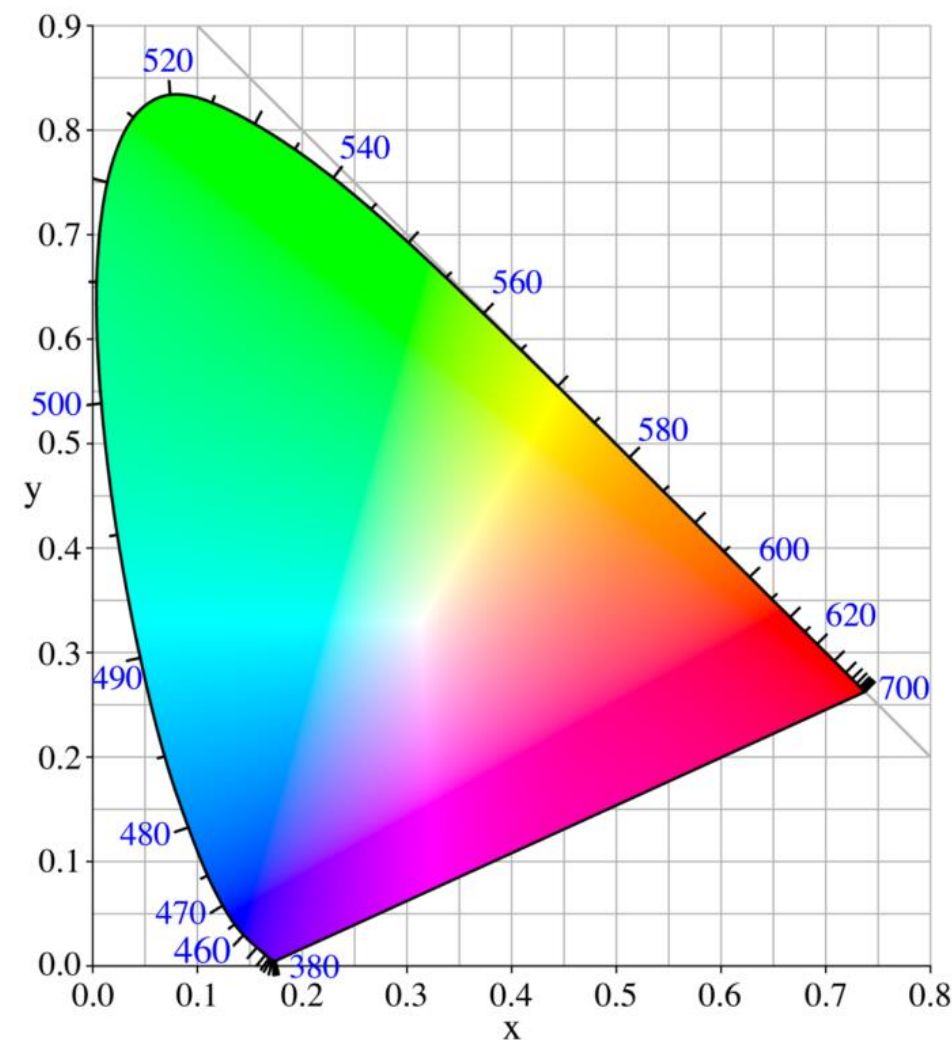
Tyčinky vykazují rychlejší odpověď než čípky.

Diagram Chromaticity (1931)

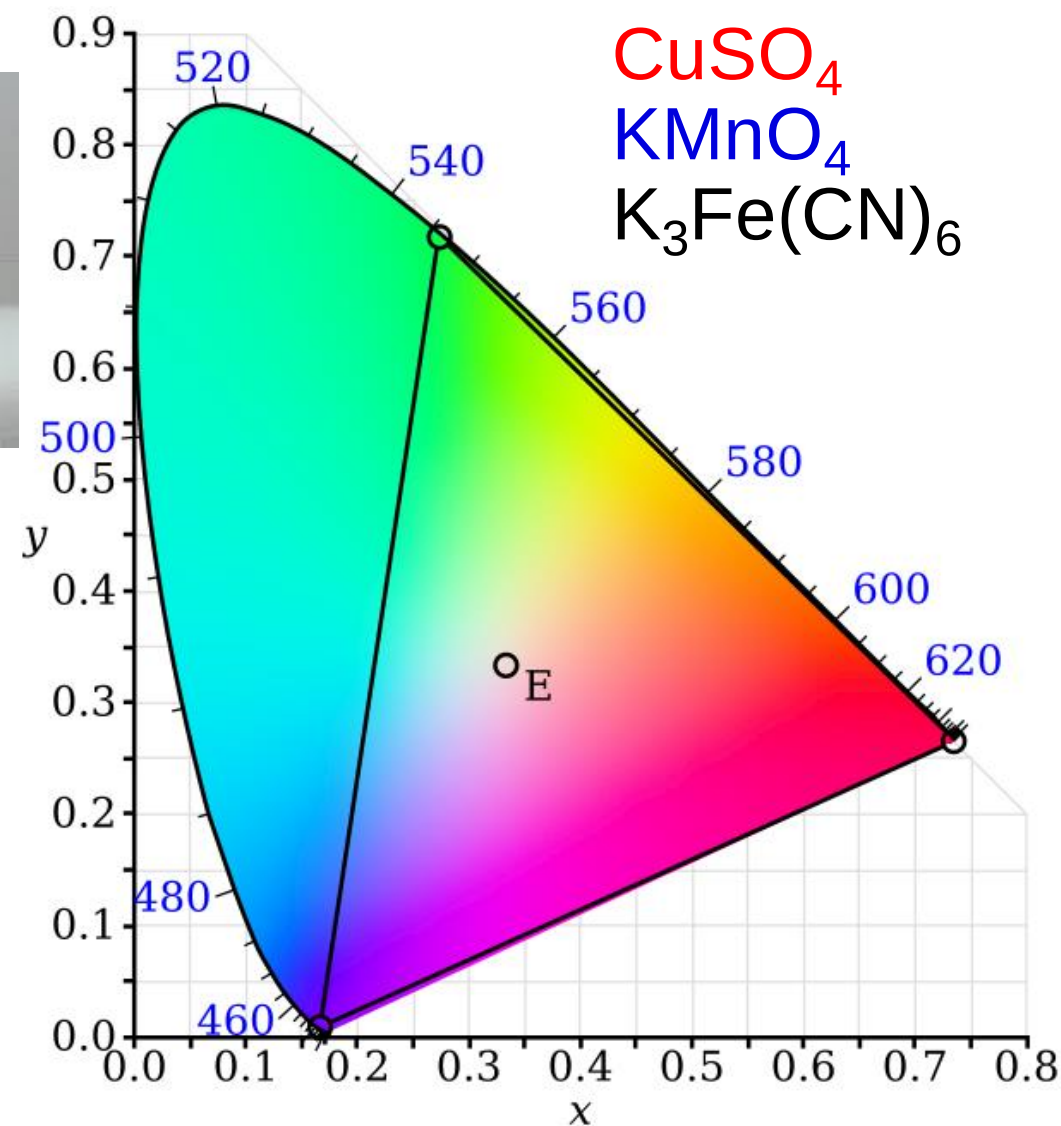
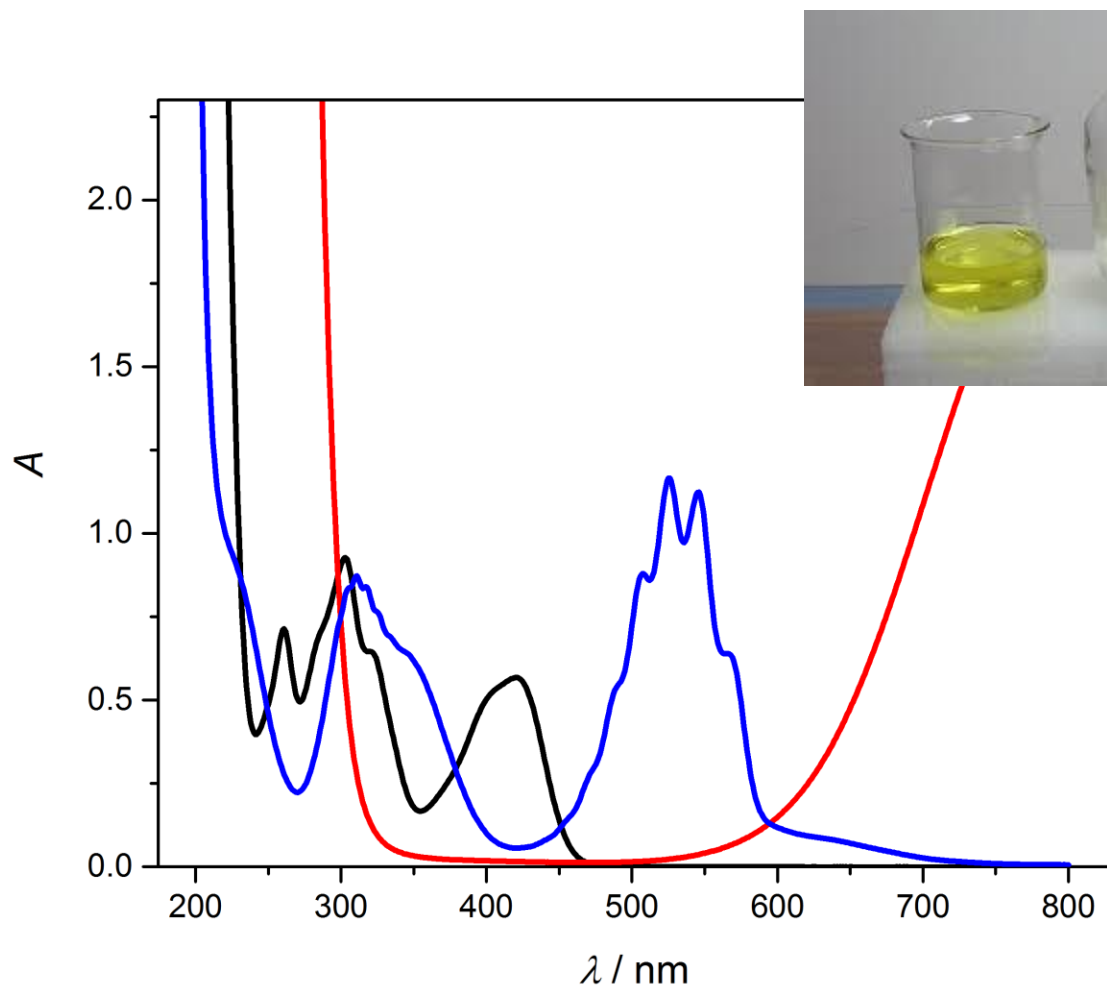
- Spektrální x nespektrální barvy
- Aditivní barvy



- Komplementární barvy
- Odstín x sytost barev
- Subtraktivní barvy



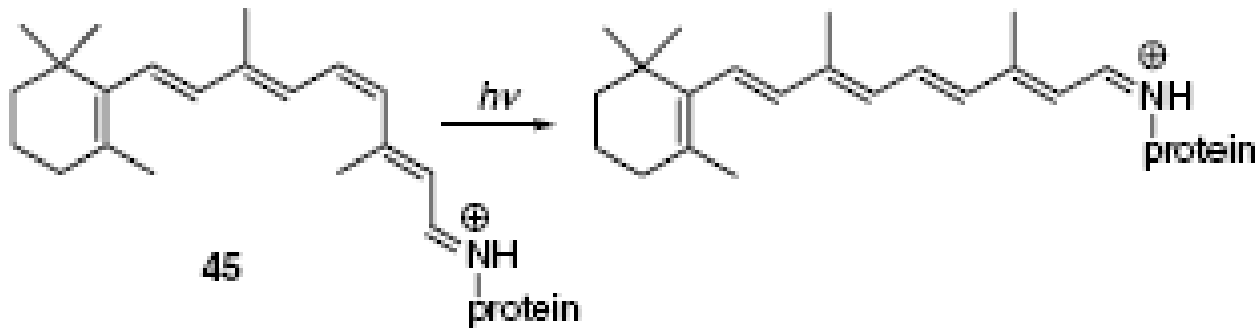
Jakou má barvu?



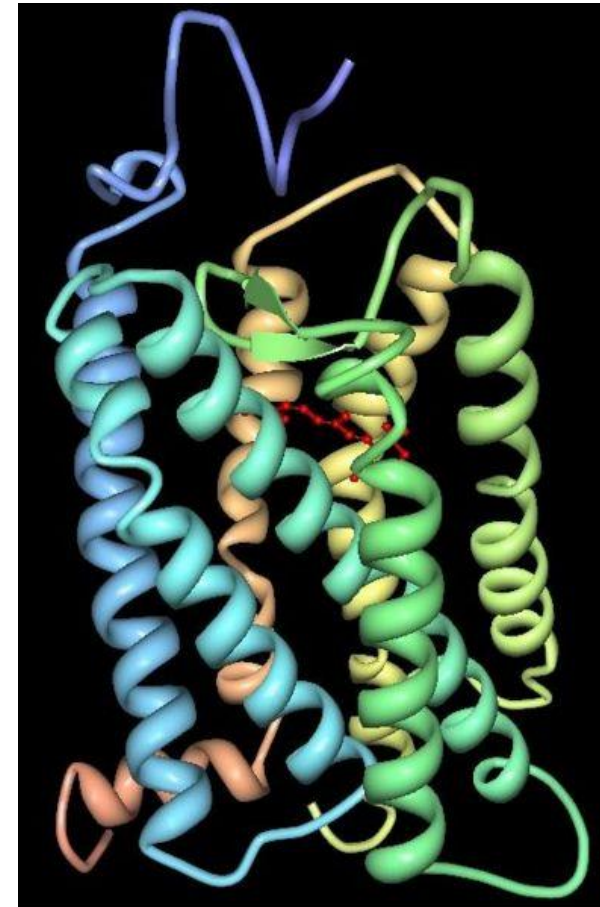
Nápověda: jaká je komplementární barva k absorbované?

Vidění je iniciováno absorbcí fotonu a izomerizací 11-*cis*-retinalu

Rhodopsin = 11-*cis*-retinal + opsin

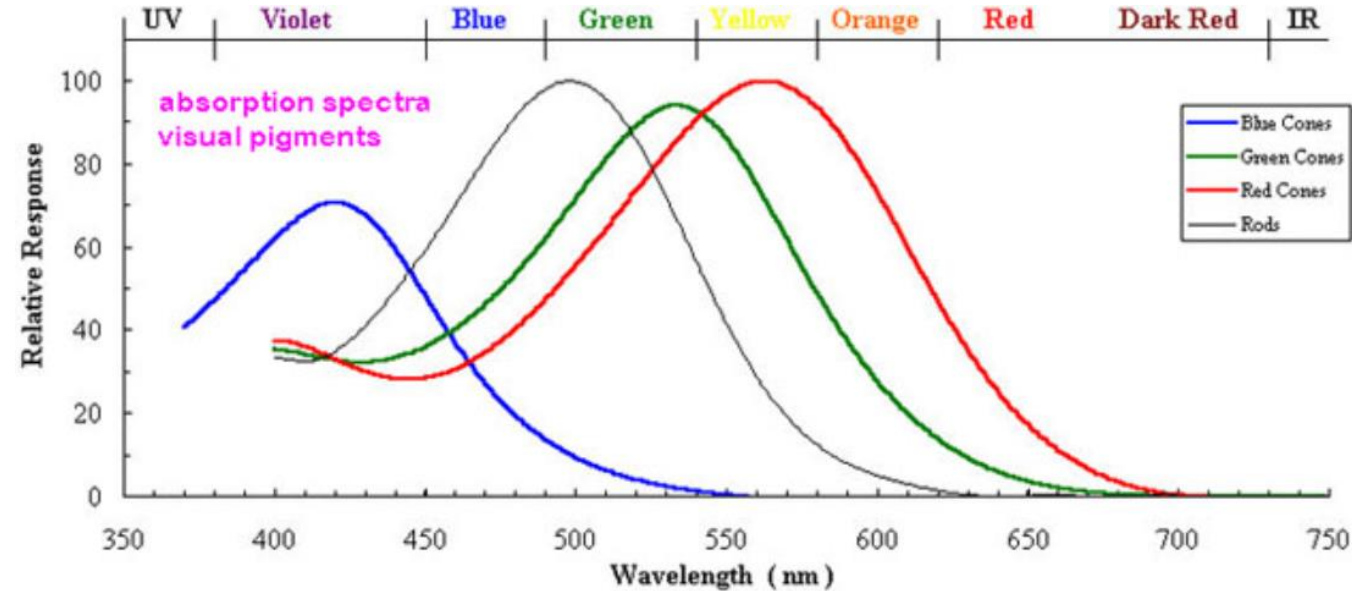
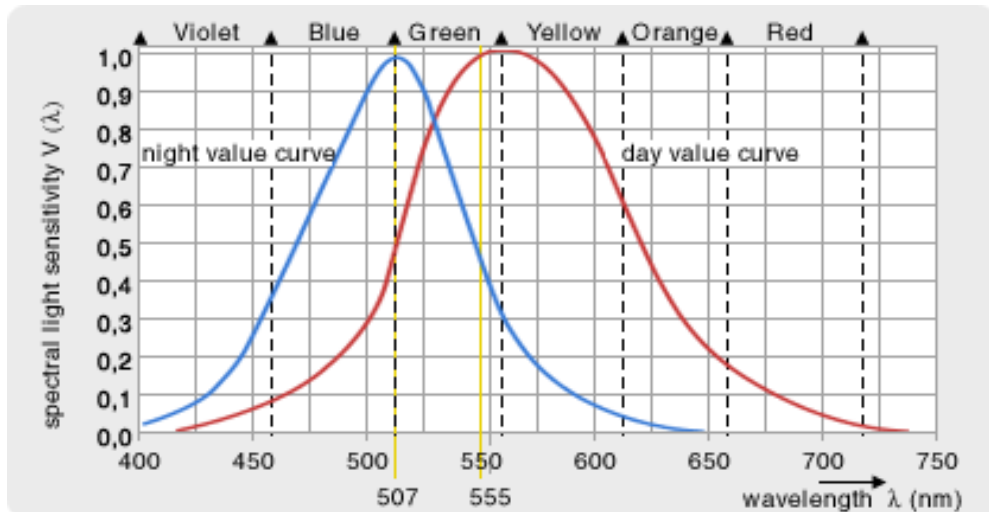
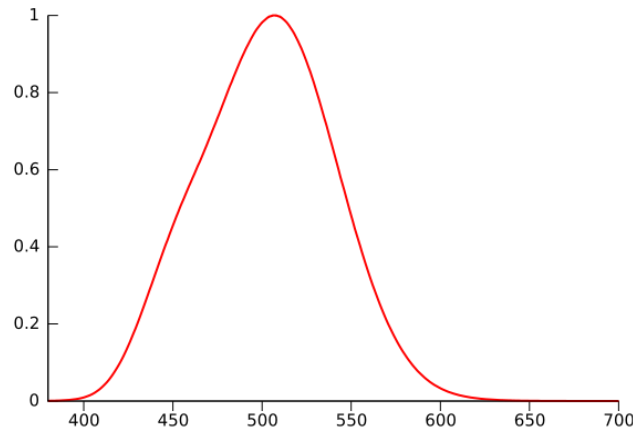


ca. 200 fs

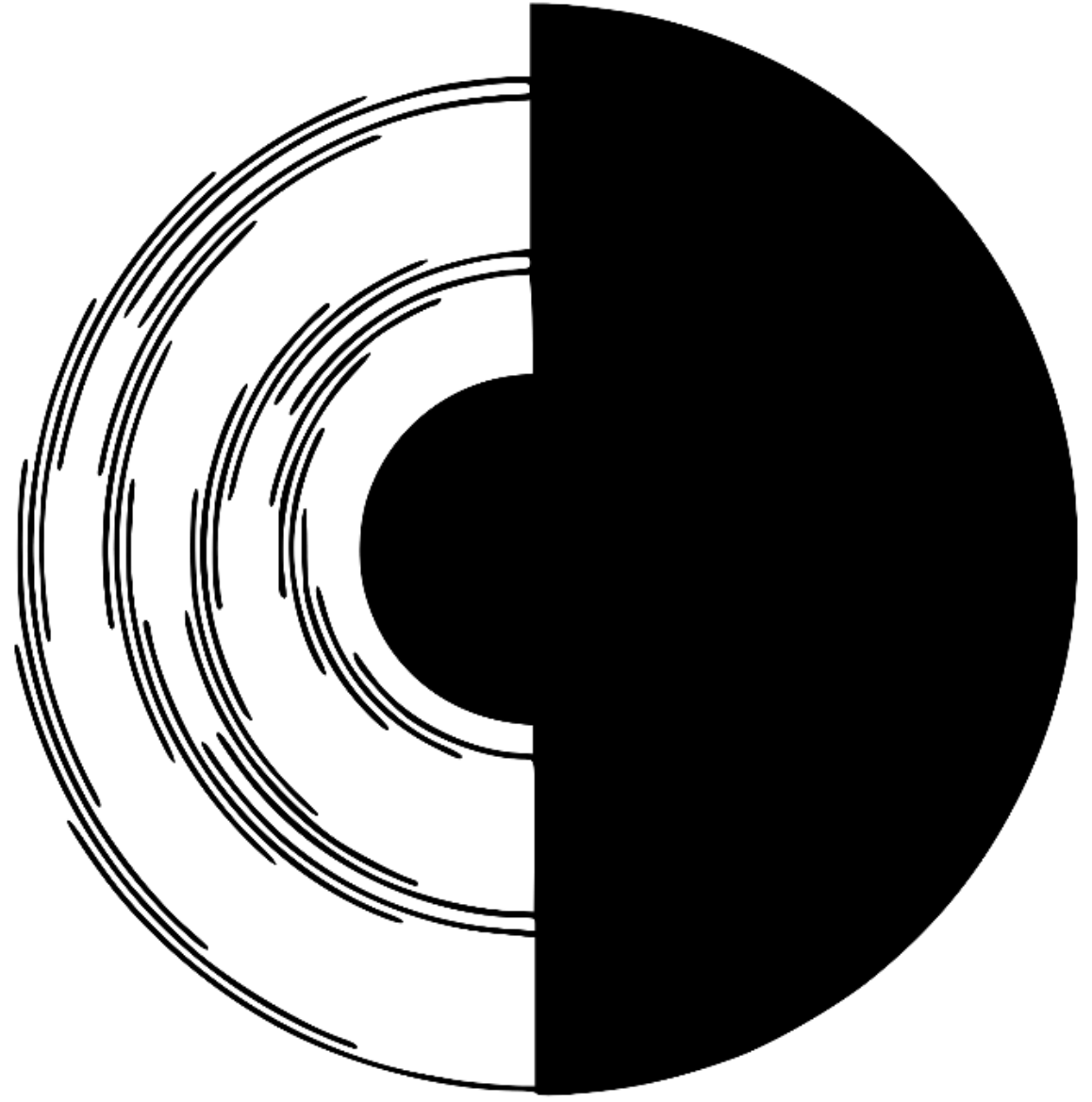


Lidské detektory světla

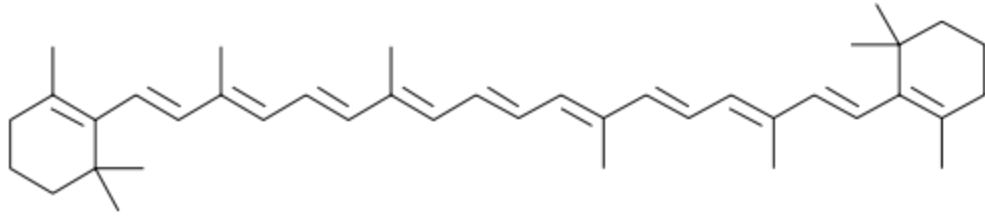
- Tyčinky - rhodopsin
- Čípky – photopsiny, trichromatické vidění



Benhamův disk

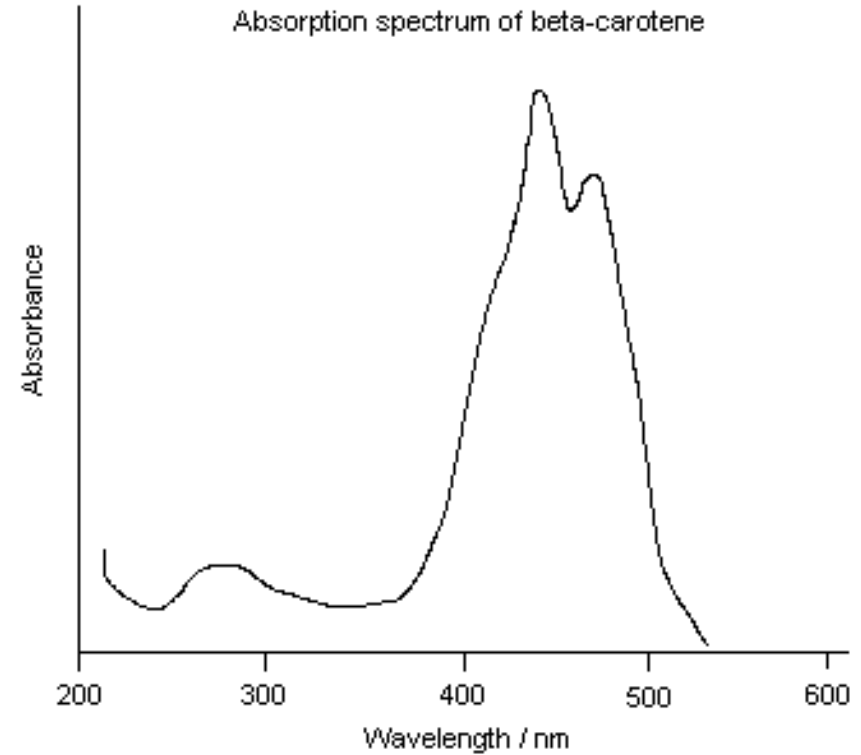


Jakou barvu má?

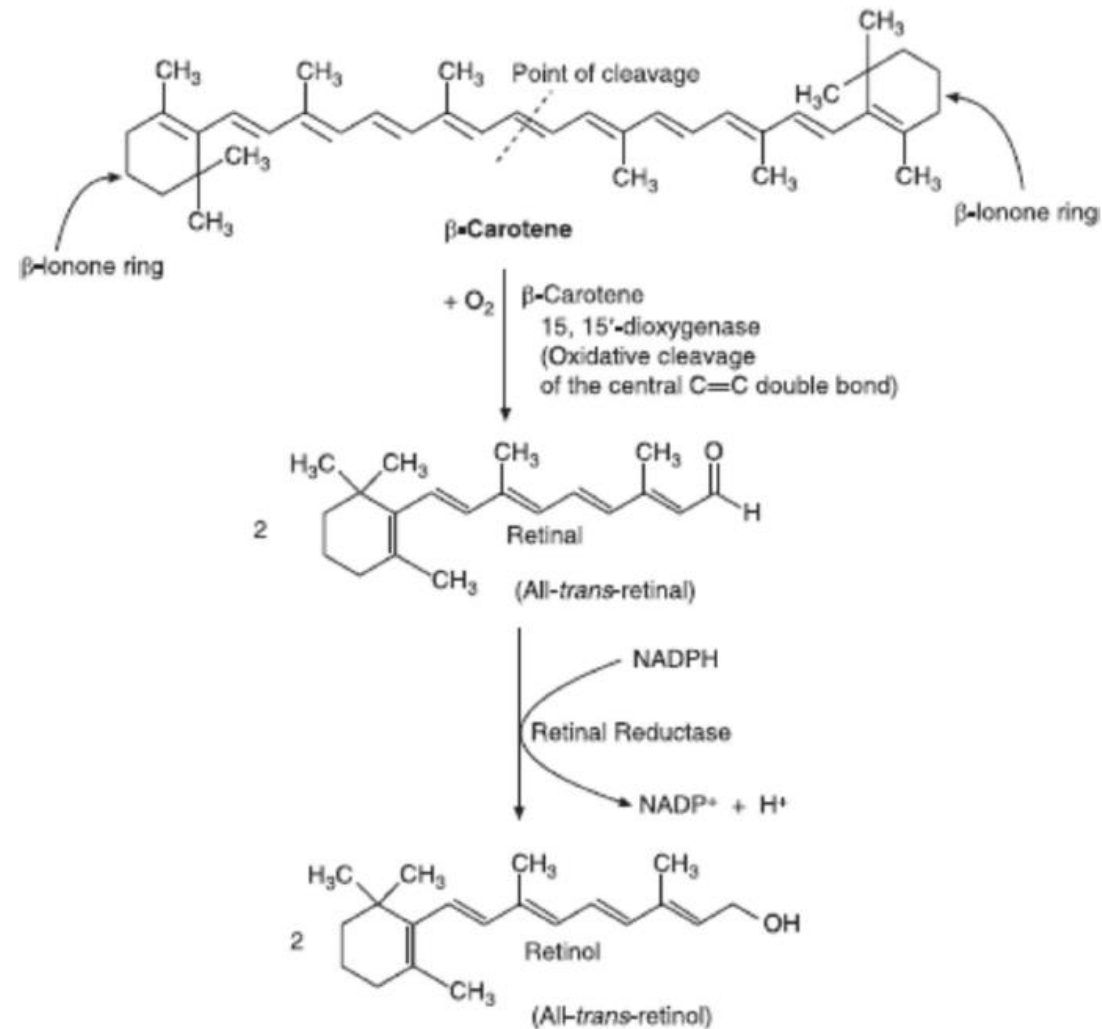


b-karoten

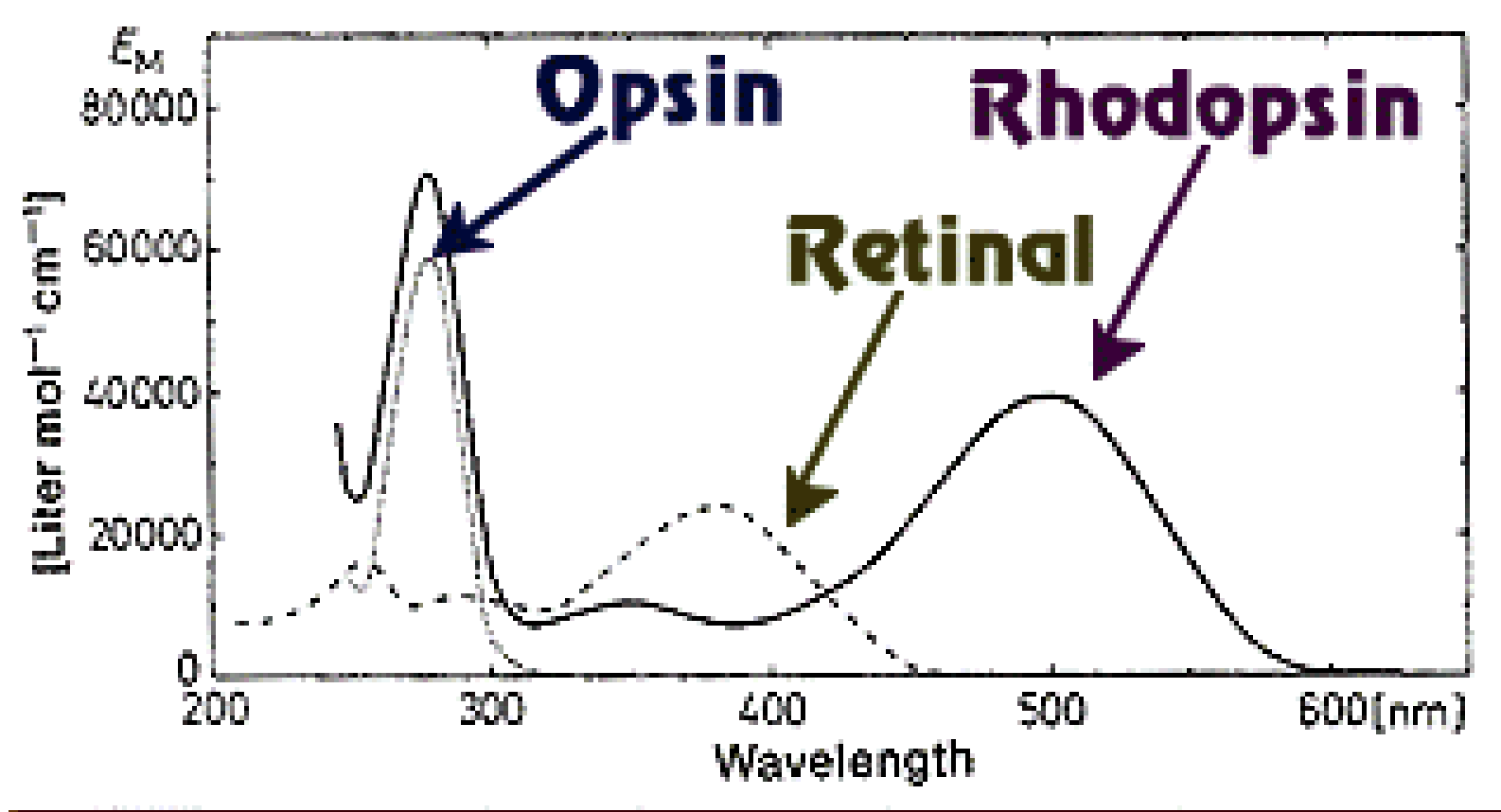
(provitamin A)



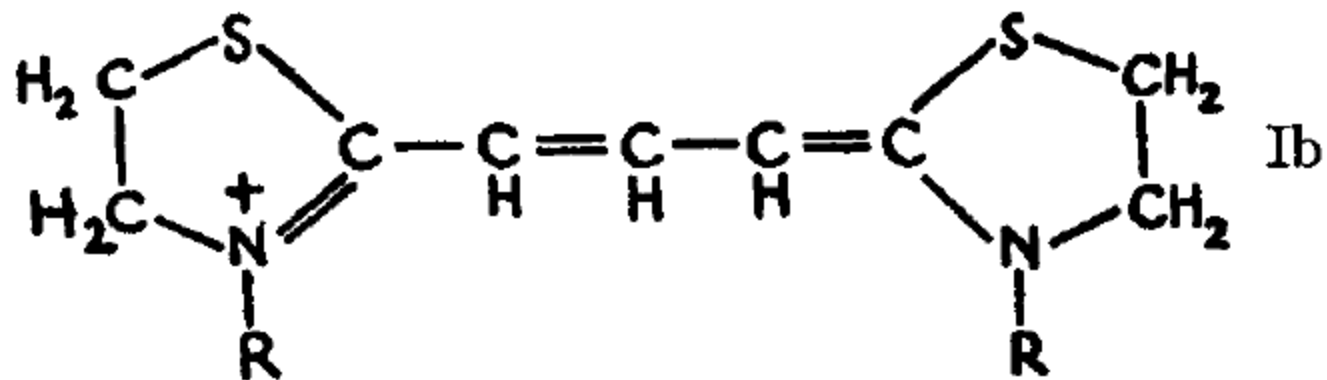
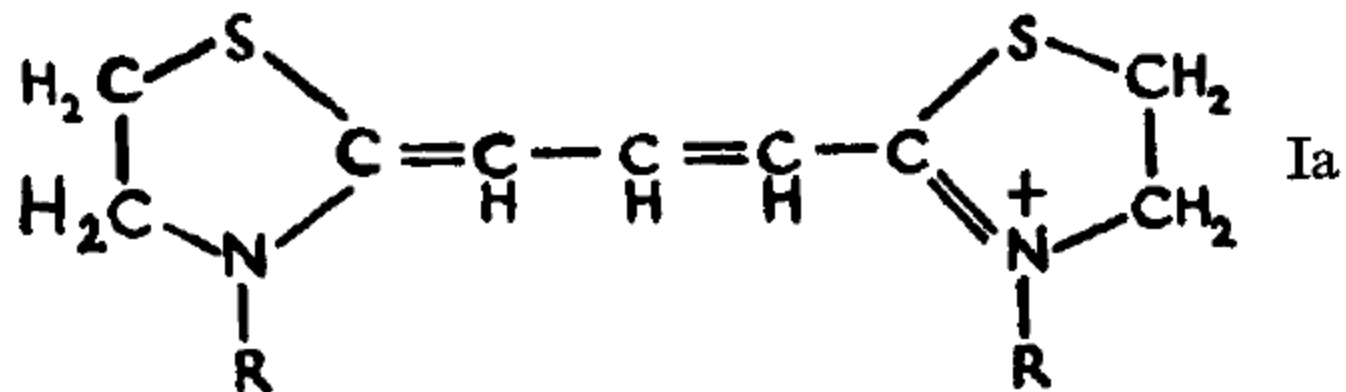
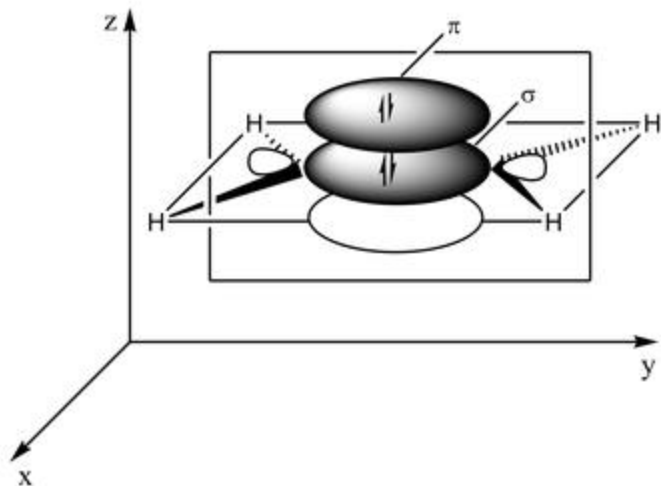
Biosyntéza vitaminu A



Jak je možné, že 11-*cis*-retinal, který absorbuje v oblasti UV, slouží jako čidlo pro viditelné světlo a to různých barev?



Dvojné vazby, rezonanční struktury

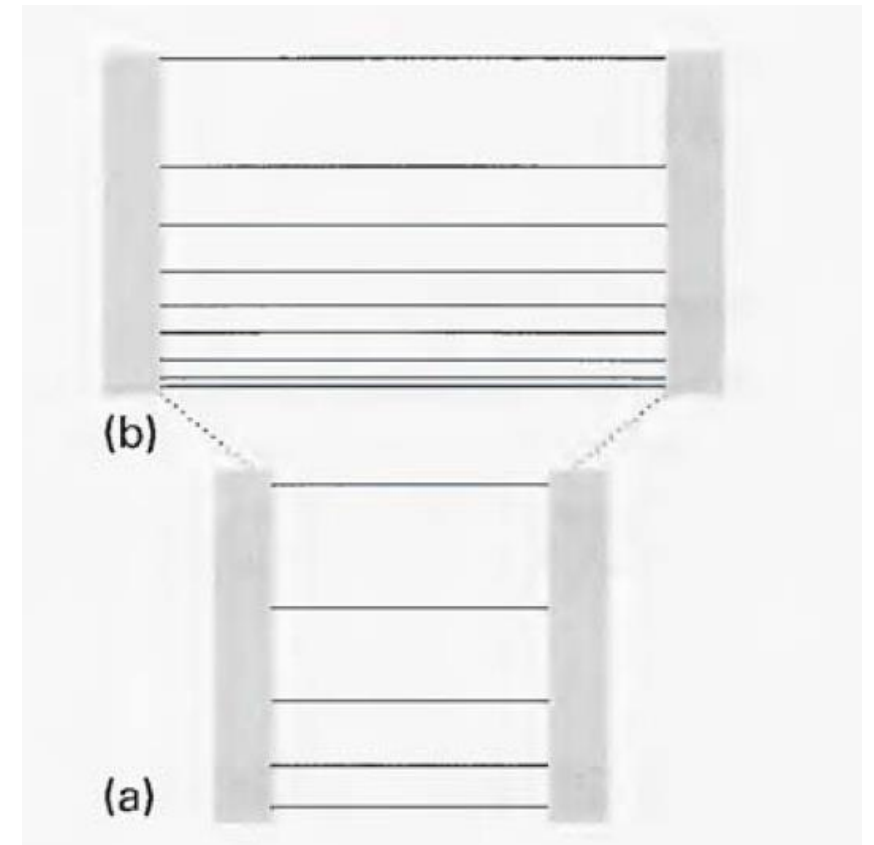
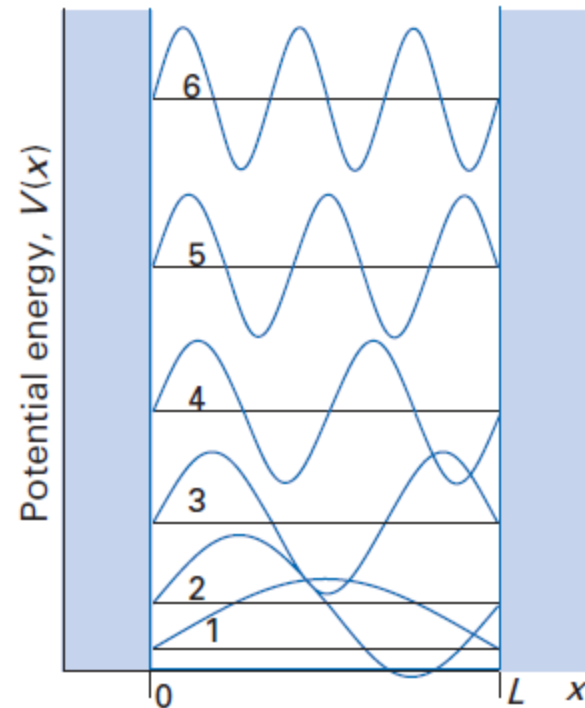
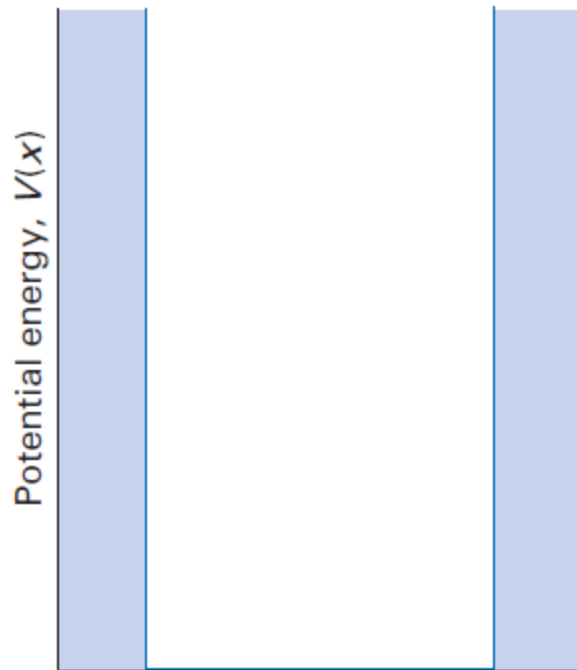


Stejně dlouhé vazby!!

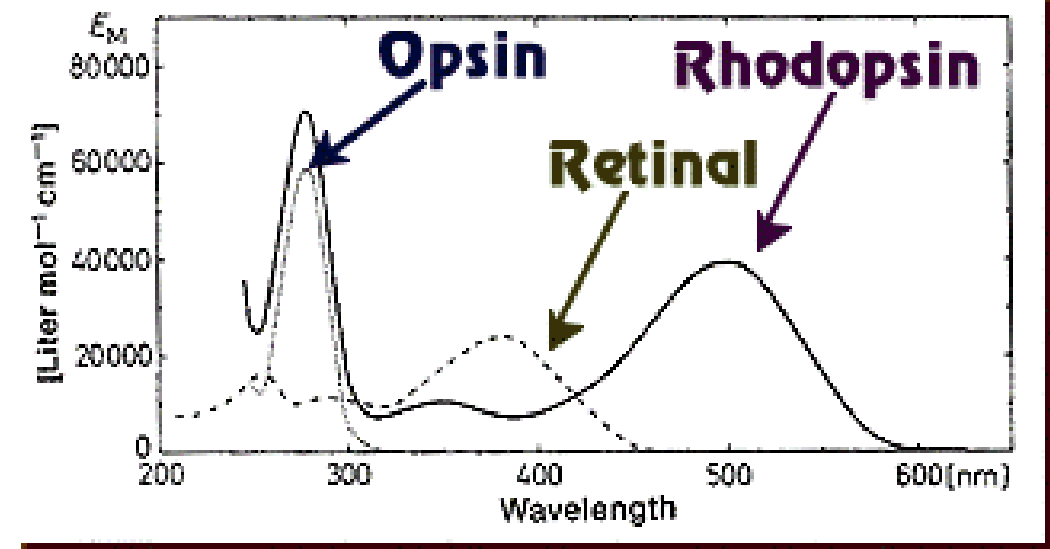
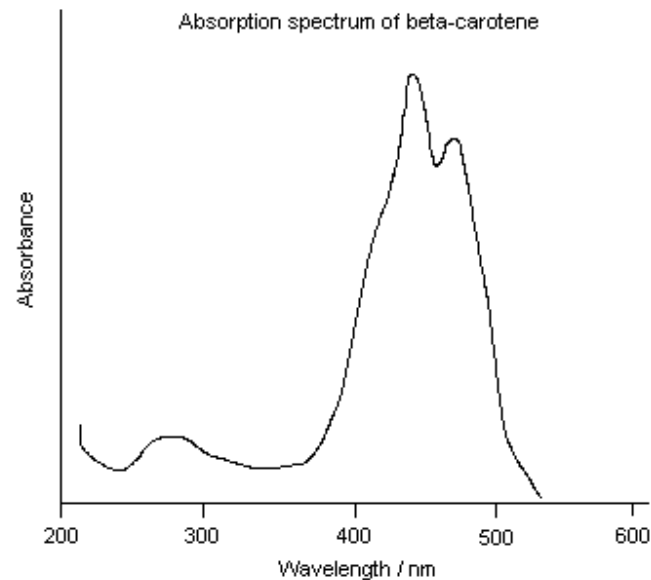
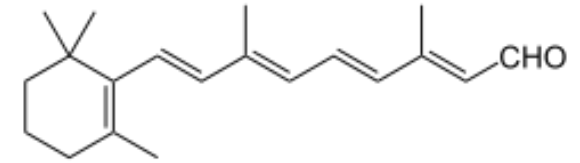
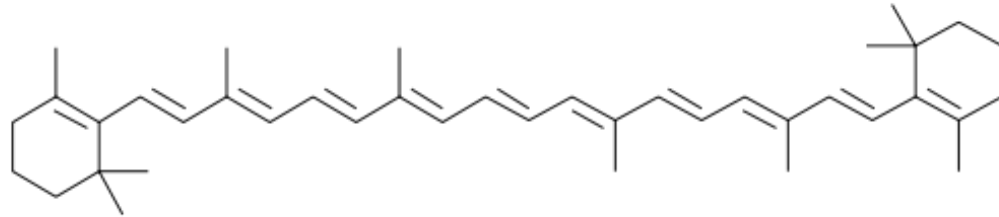
Model pro absorpci: elektron v jámě

pravoúhlá, nekonečně hluboká, jednorozměrná potenciálová jáma

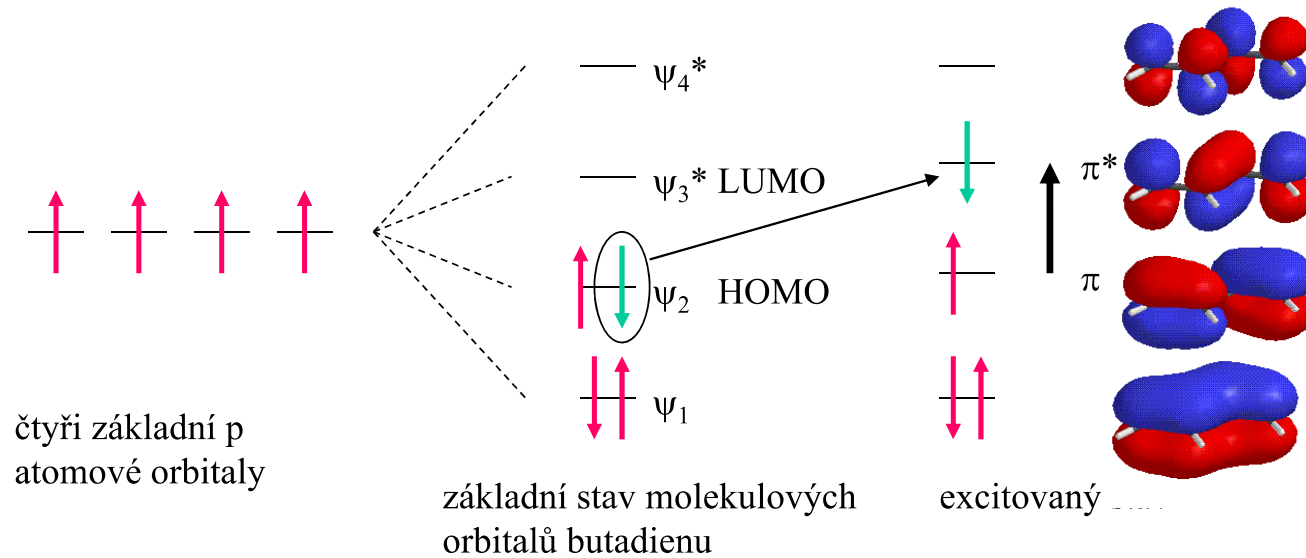
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$



Posun spektra ke kratším vlnovým délkám

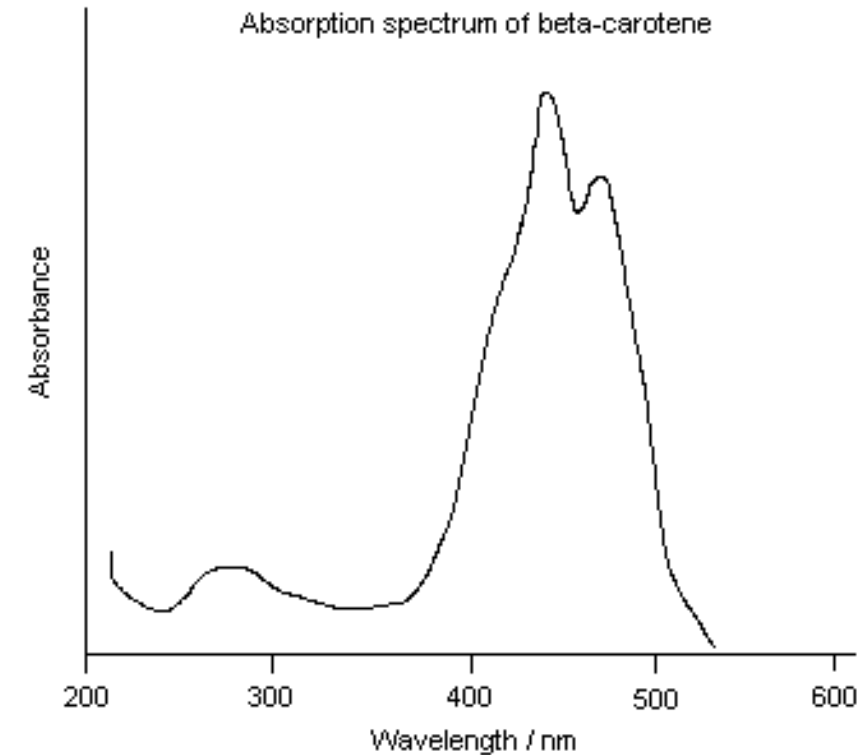


Vybuzení nejméně drženého elektronu – nejčervenější absorpční pás

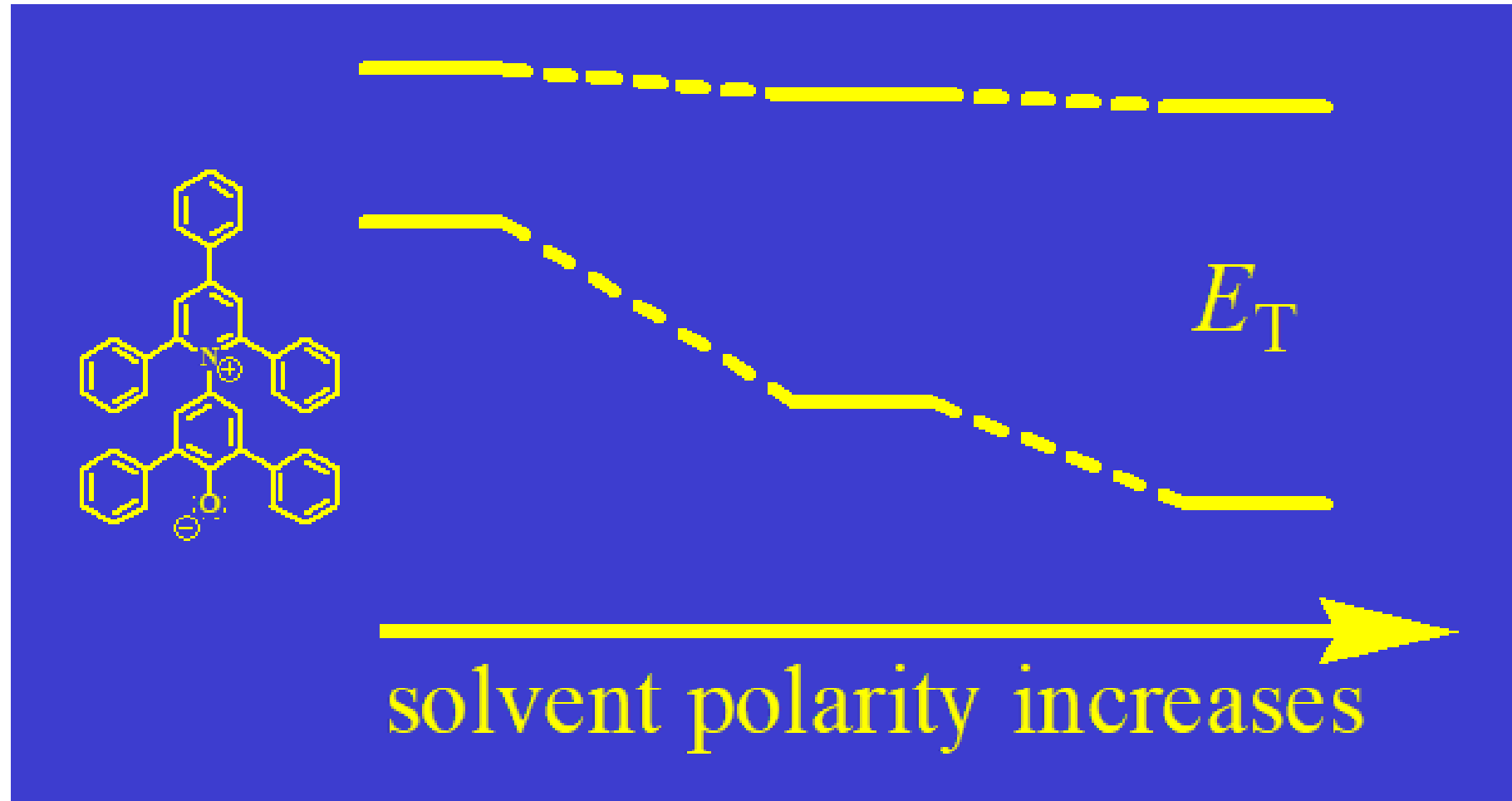
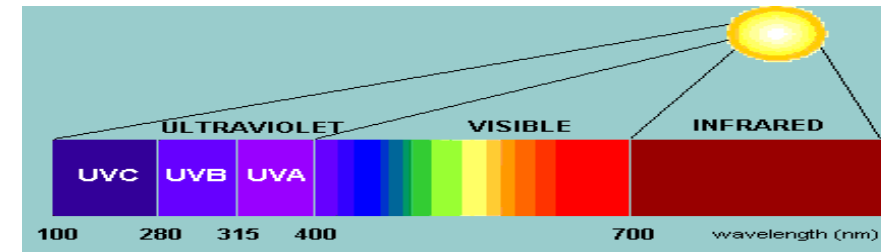


LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital (nejnižší neobsazený MO)

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital (nejvyšší obsazený MO)



Solvatochromism



Jak je možné, že 11-*cis*-retinal, který absorbuje v oblasti UV, slouží jako čidlo pro viditelné světlo a to různých barev?

11-*cis*-retinal: $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$

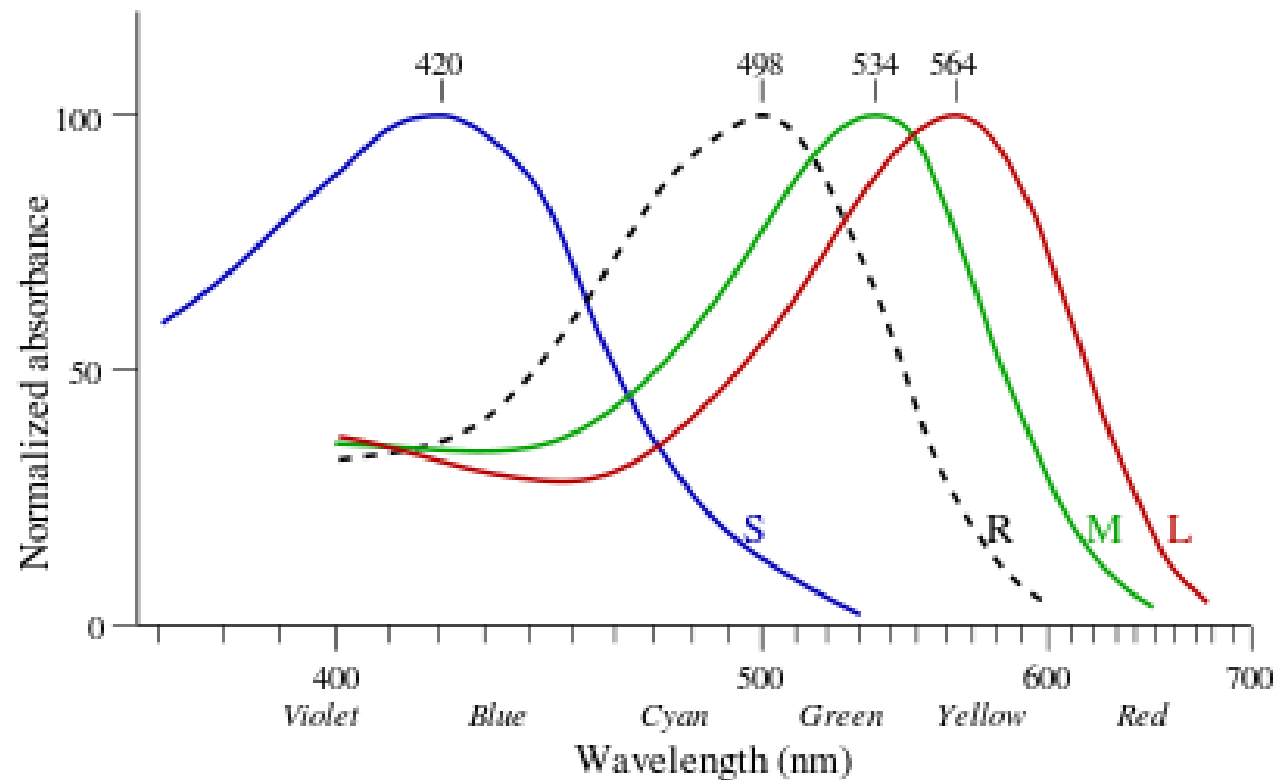
Rodopsin v tyčinkách: $\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$

Jodopsin v čípcích

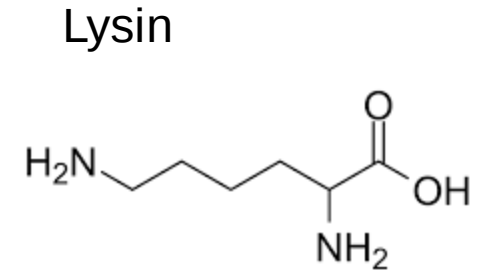
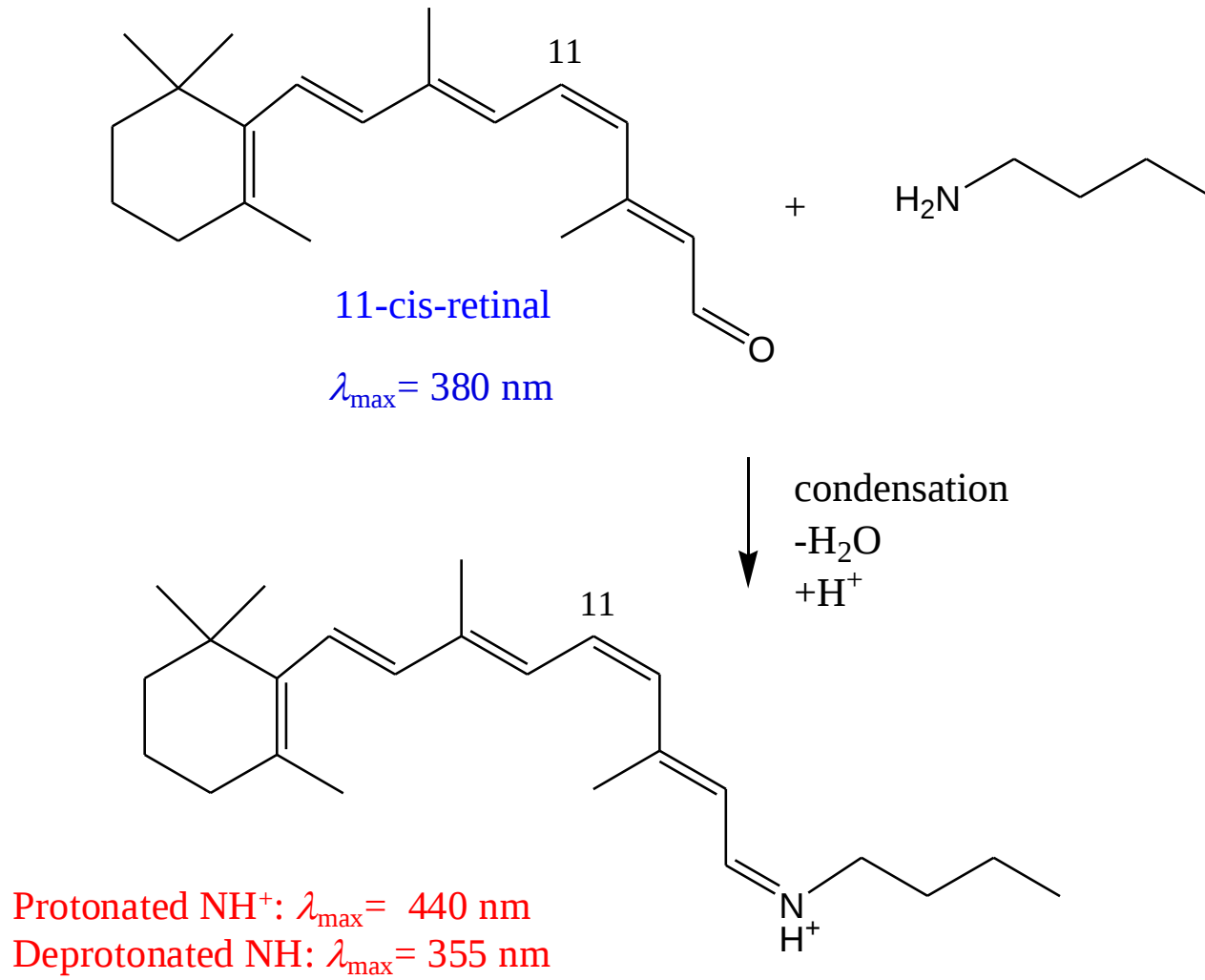
Červený: $\lambda_{\max} = 564 \text{ nm}$

Zelený: $\lambda_{\max} = 534 \text{ nm}$

Modrý: $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$



Model pro rodopsin/jodopsin: Schiffova báze 11-*cis*-retinalu s butylaminem



Jak je možné, že 11-*cis*-retinal, který absorbuje v oblasti UV, slouží jako čidlo pro viditelné světlo a to různých barev?

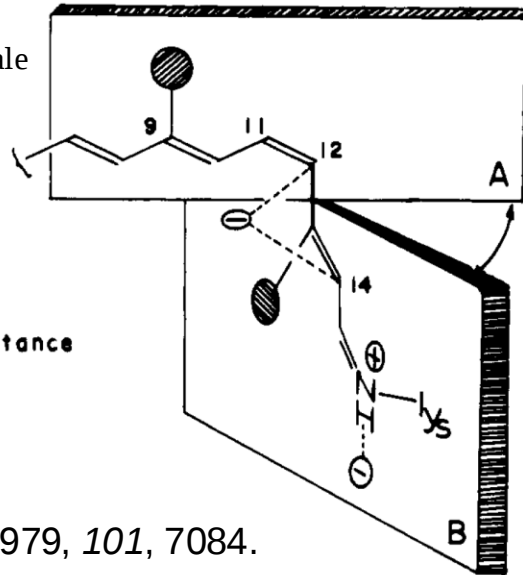
1. 11-*cis*-retinal je uchycen jako naprotonované Schiffova báze
2. Rhodo- či jodo-psin vytvoří různé prostředí

a tím se posune absorpce

Podle modelu optimalizovaného pro hovězí rodopsin 11-*cis*-retinal nemůže být planární (jak by vyžadovala optimalizace π -systému), ale musí ležet zhruba ve dvou rovinách vzájemně pootočených kolem vazby $C_{12}-C_{13}$.

Vyvinuli jednoduchý výpočet:
„External point-charge model“

----- : ~3 Å distance

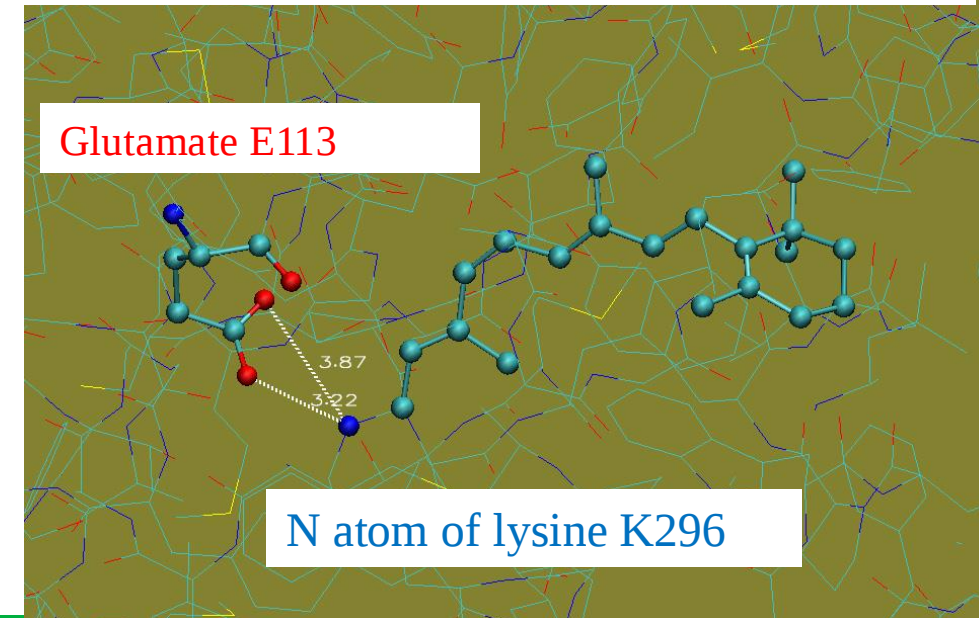


Honig, B, Nakanishi, K., et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 7084.

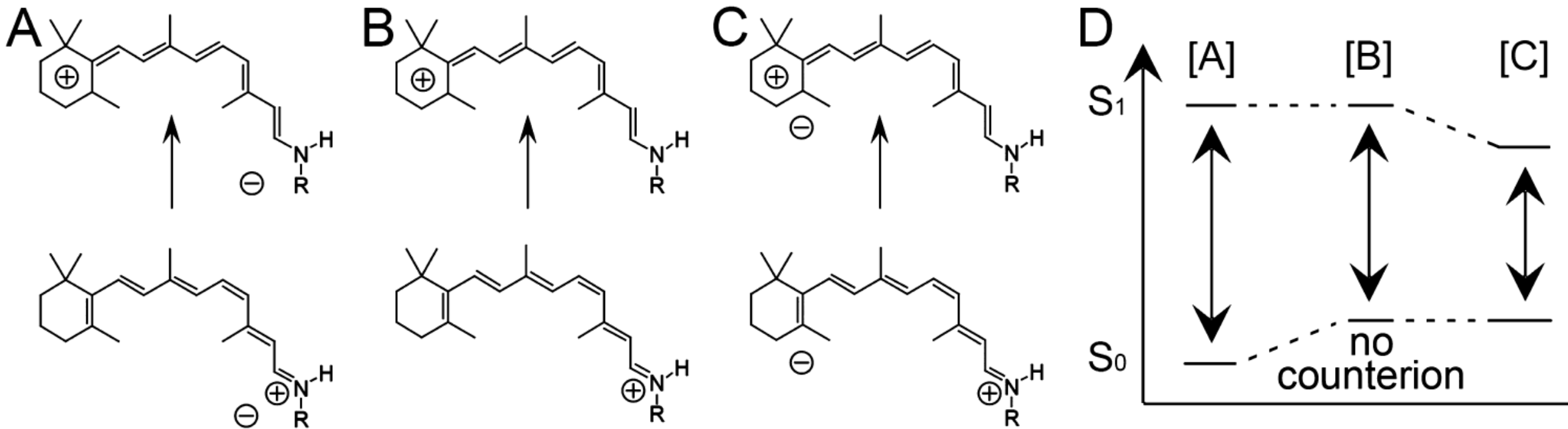
Krystalová struktura hovězího rodopsinu byla zjištěna o 20 let později...

Detail from the X-ray structure of bovine rhodopsin

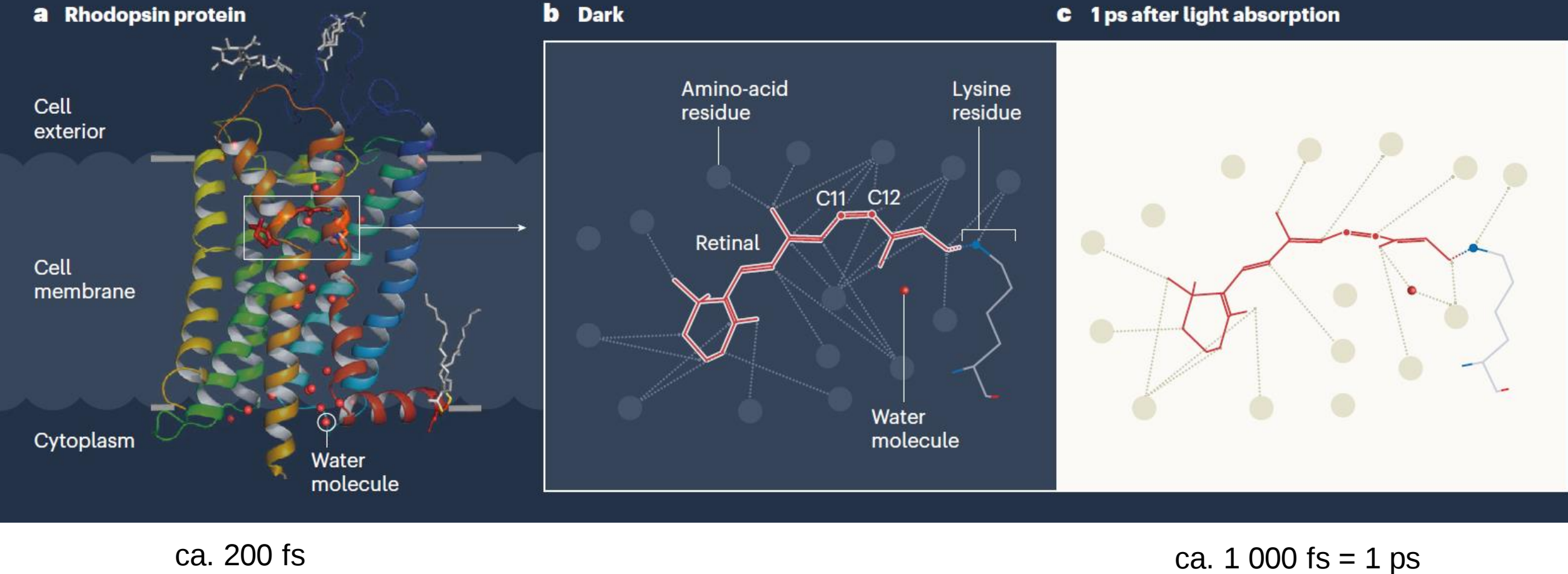
Palczewski et al., *Science* 289: 739-745 (2000)



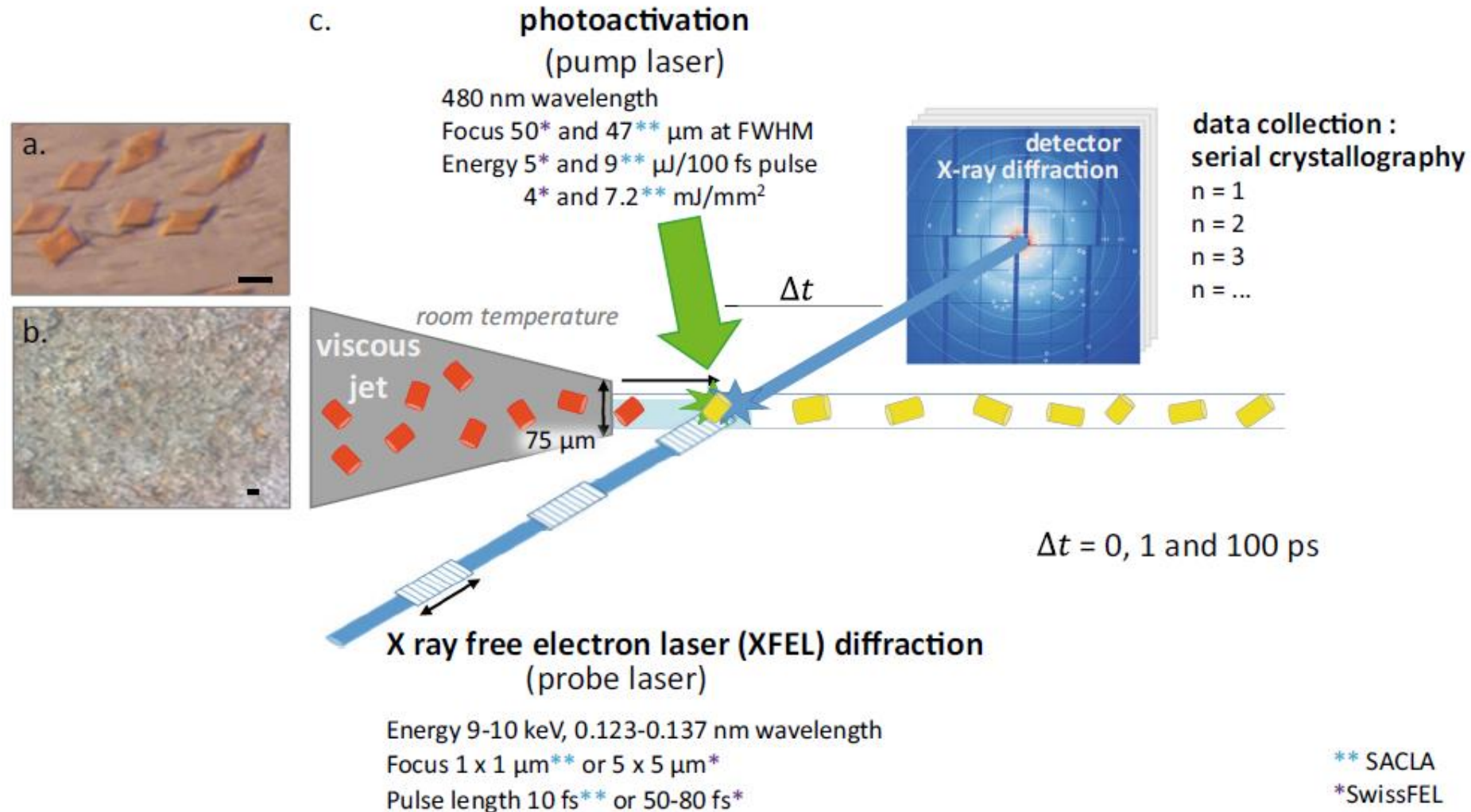
Posuny absorpce způsobené pozicí náboje



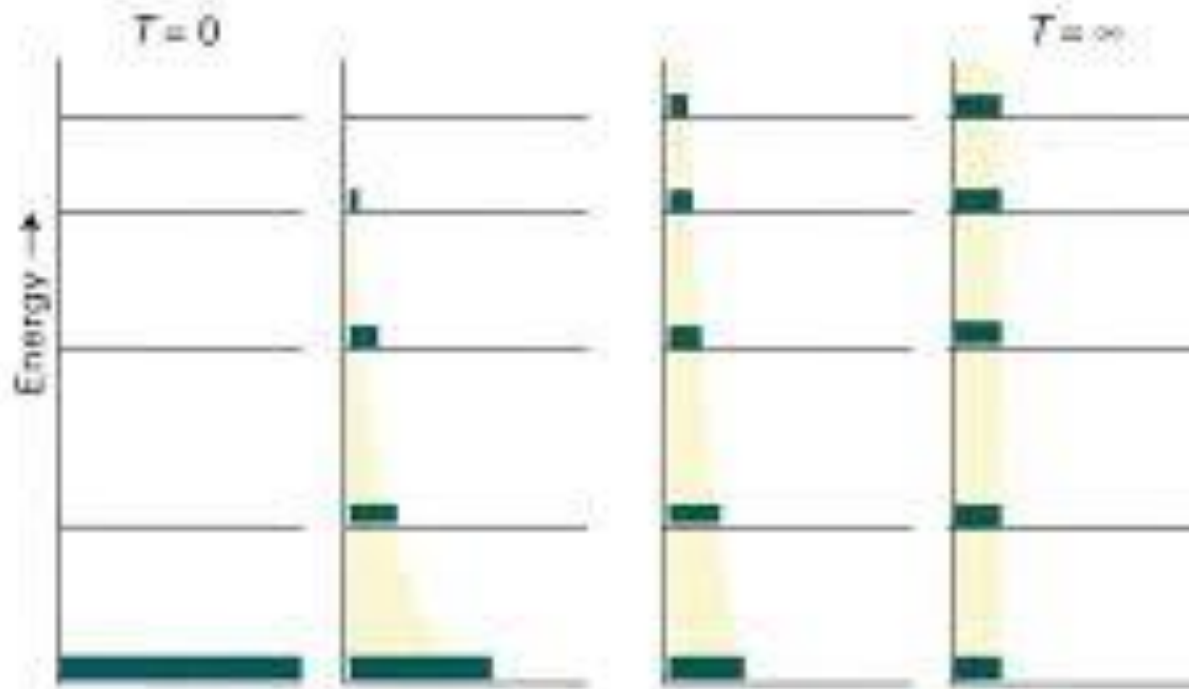
Jak dojde k izomerizaci a změně konformace opsinu?



Krystalová struktura s femtosekundovým (10^{-15} s) rozlišením!



Boltzmannovo rozdělení populace



Na nejvyšších příčkách žebříku
nebývá nikdy nacpáno!

Figure B.4 The Boltzmann distribution of populations for a system of five energy levels as the temperature is raised from zero to infinity.

Boltzmannovo rozdělení populace

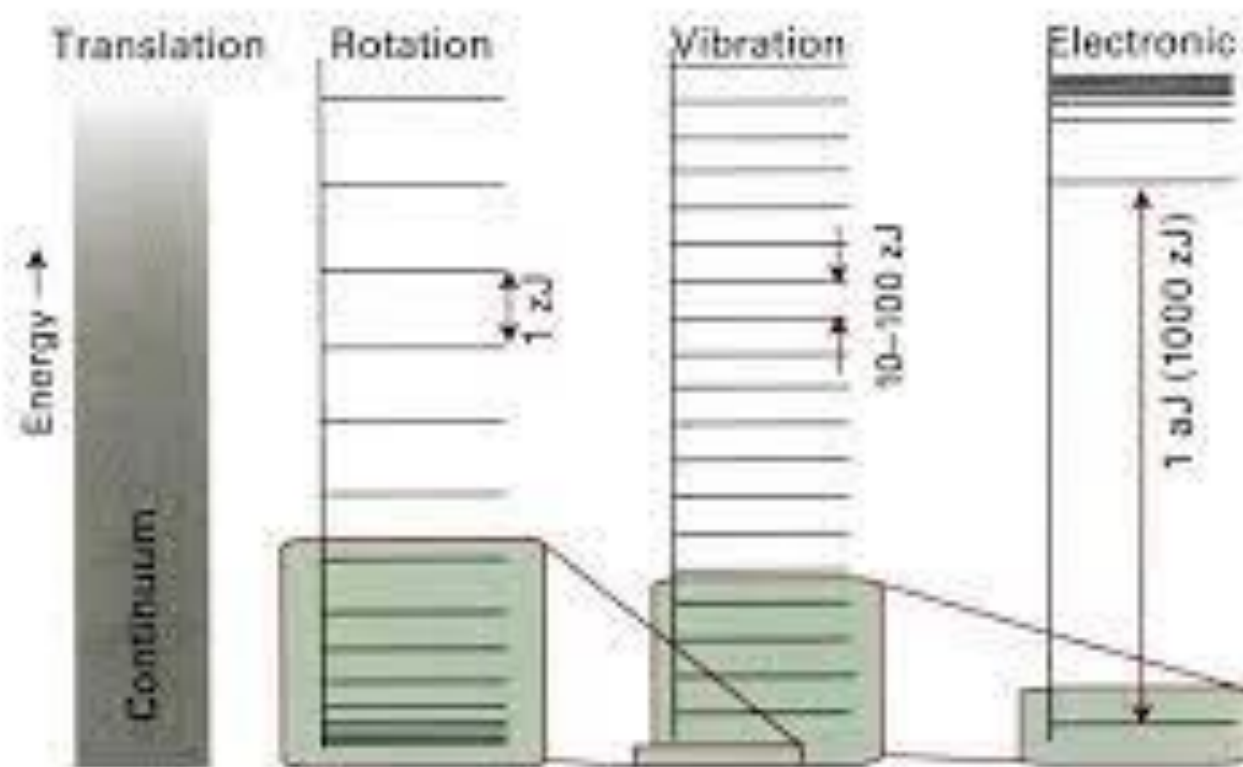
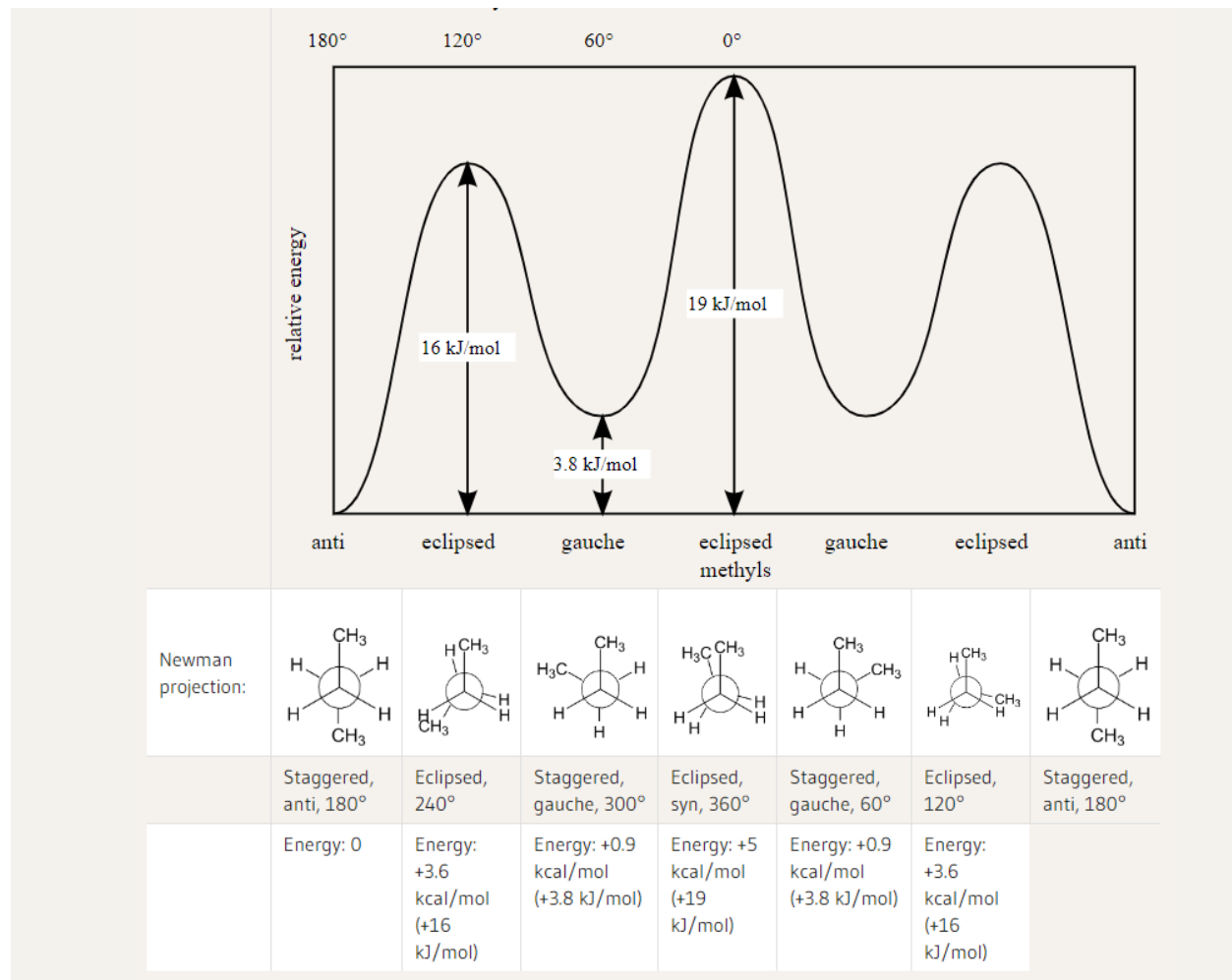
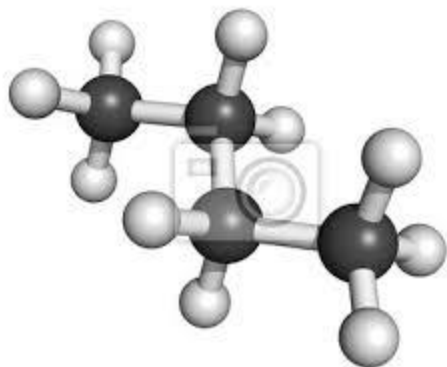


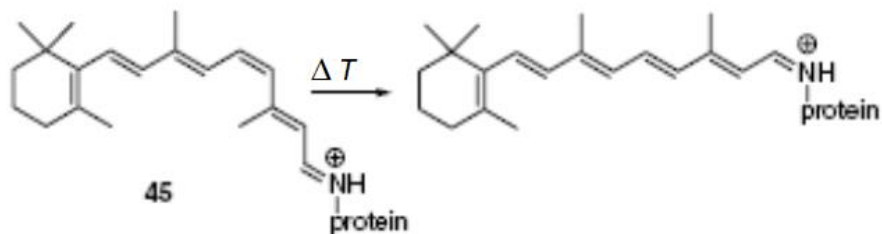
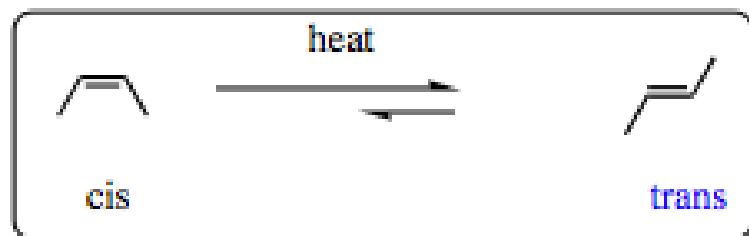
Figure B.3 The energy level separations typical of four types of system. ($1 \text{ zJ} = 10^{-21} \text{ J}$; in molar terms, 1 zJ is equivalent to about 0.6 kJ mol^{-1} .)

Rotace kolem jednoduché vazby

Butan

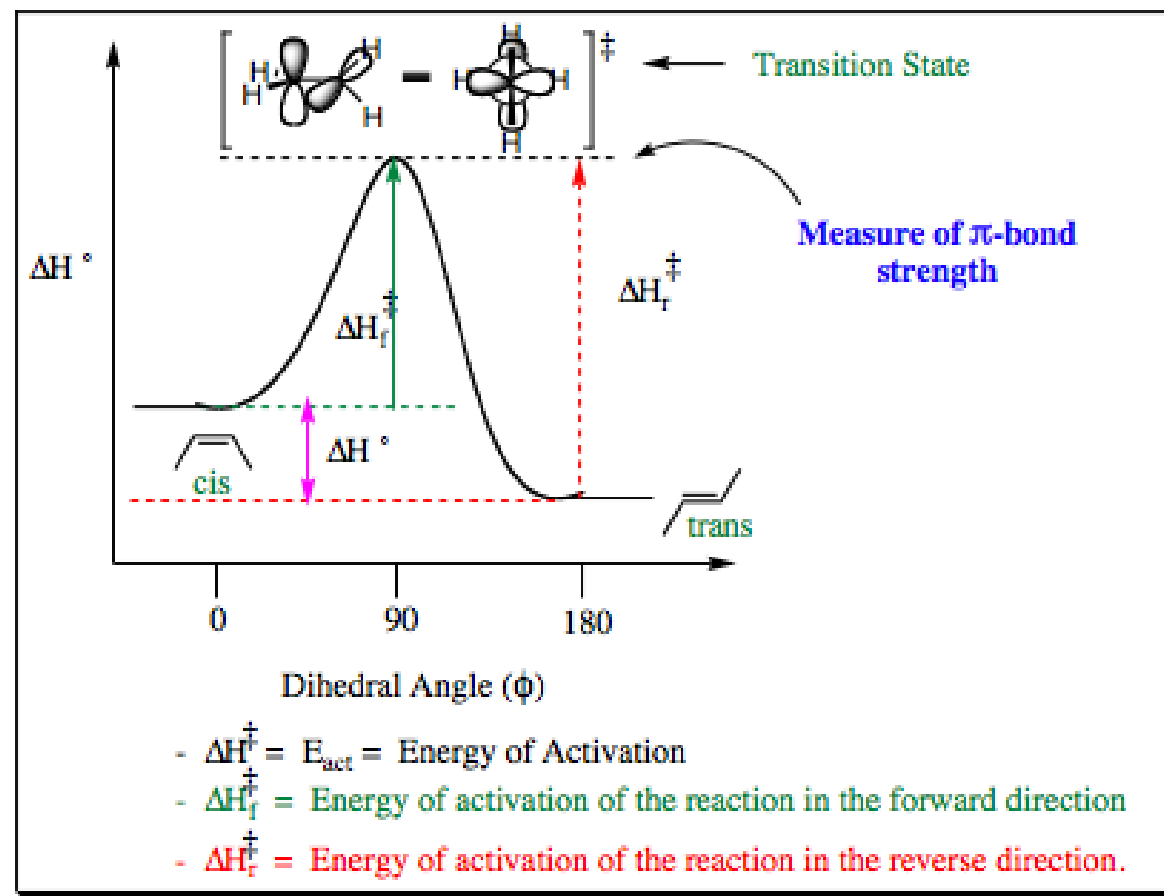


Rotace kolem dvojné vazby

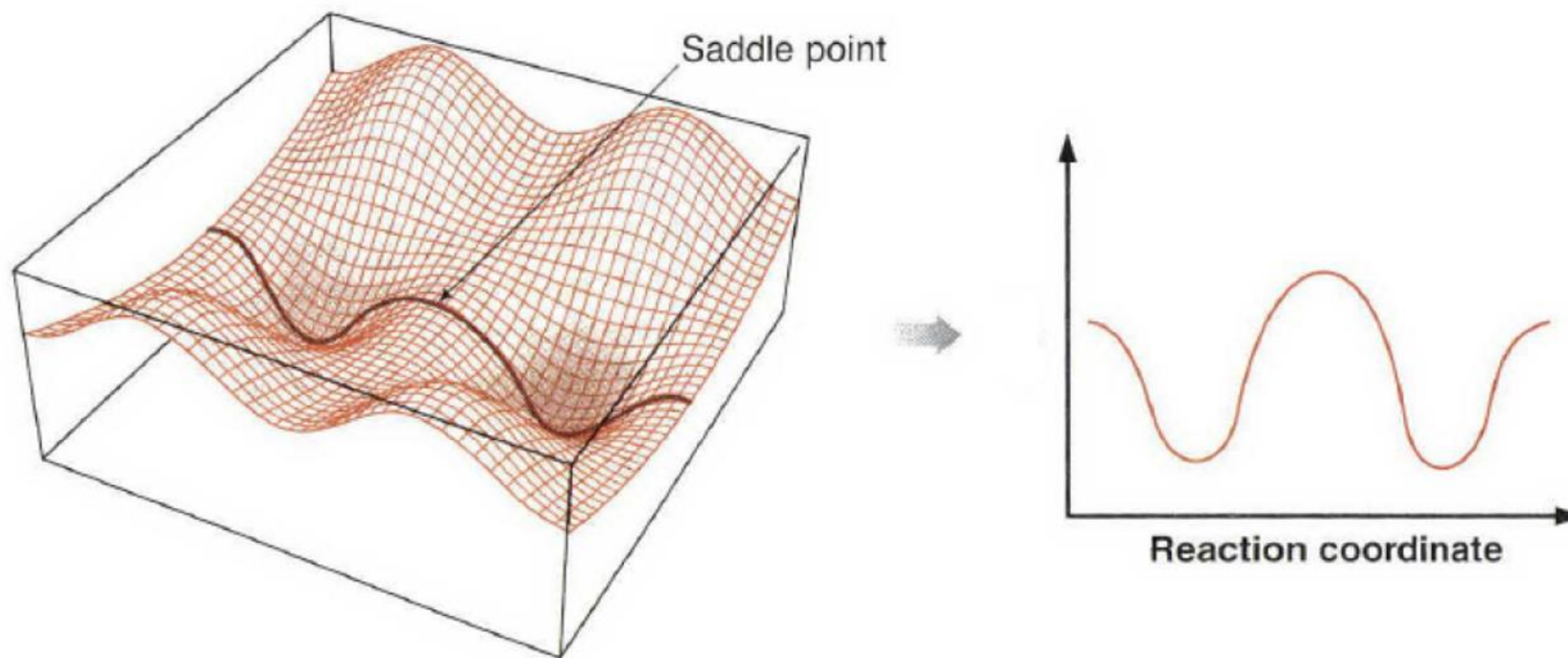


$$E_a = 285 \text{ kJ/mol}$$

Energy Coordinate Diagram of a Pi-bond Isomerization



Plochy potenciálních energií – PES (Potential Energy Surface)



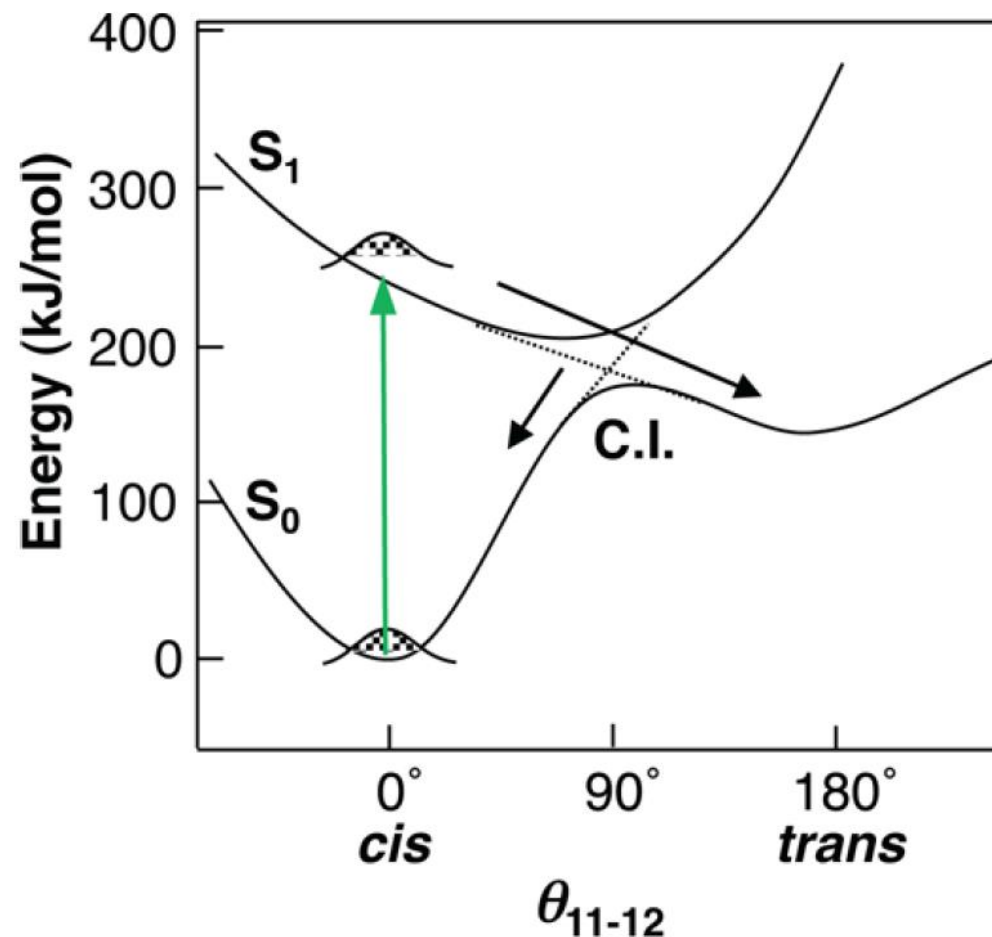
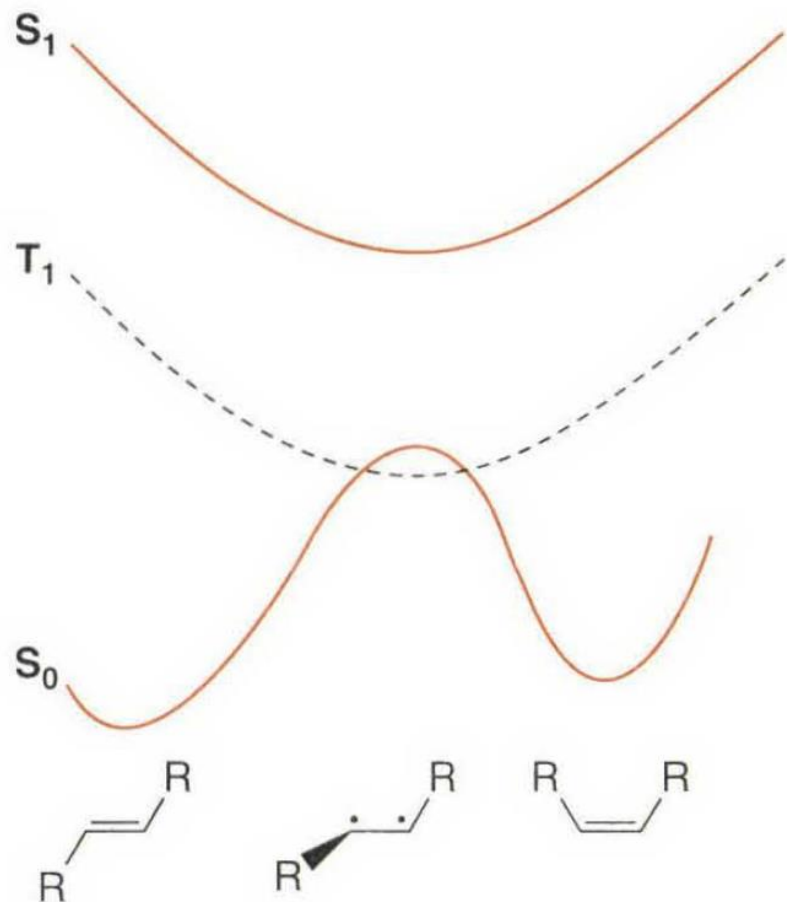
Chemie je jako chození po horách - PES



Fotochemie je jako lítání v mracích



Fotochemická izomerizace dvojné vazby



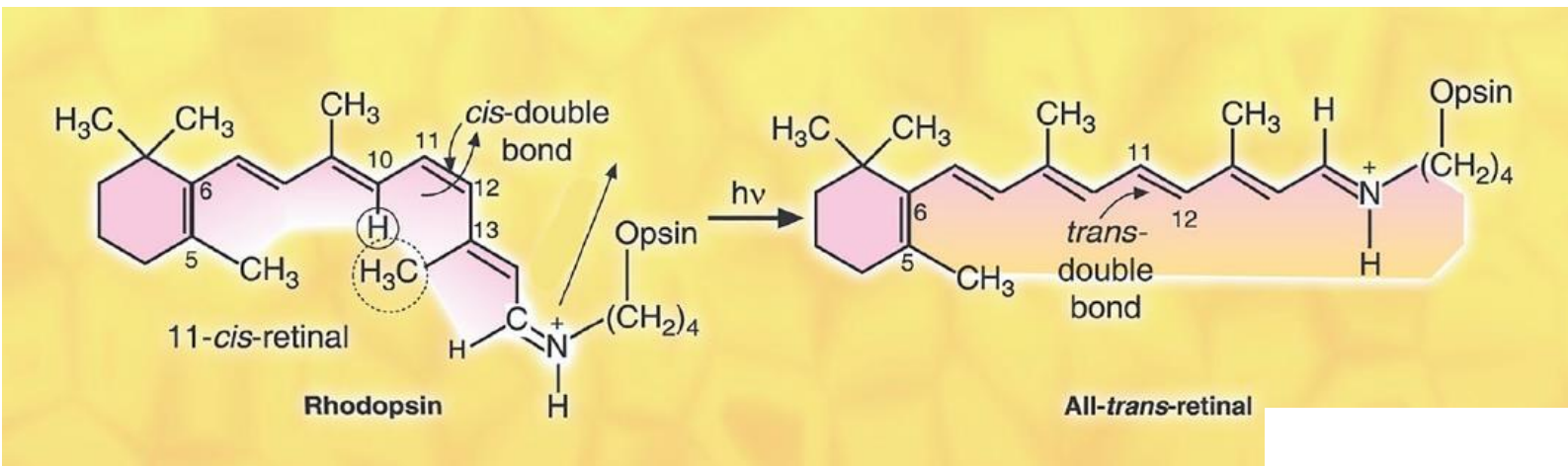
Conical Intersection
Kuželovitá křižovatka



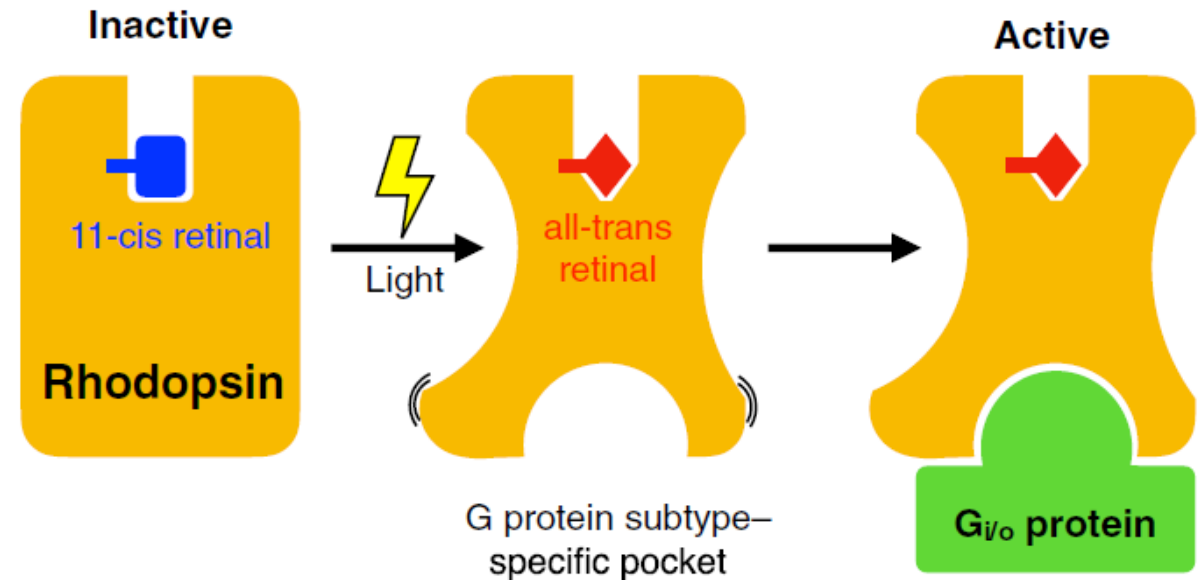
Josef Michl
(1939-2024)

Kvantový výtěžek = 67 %

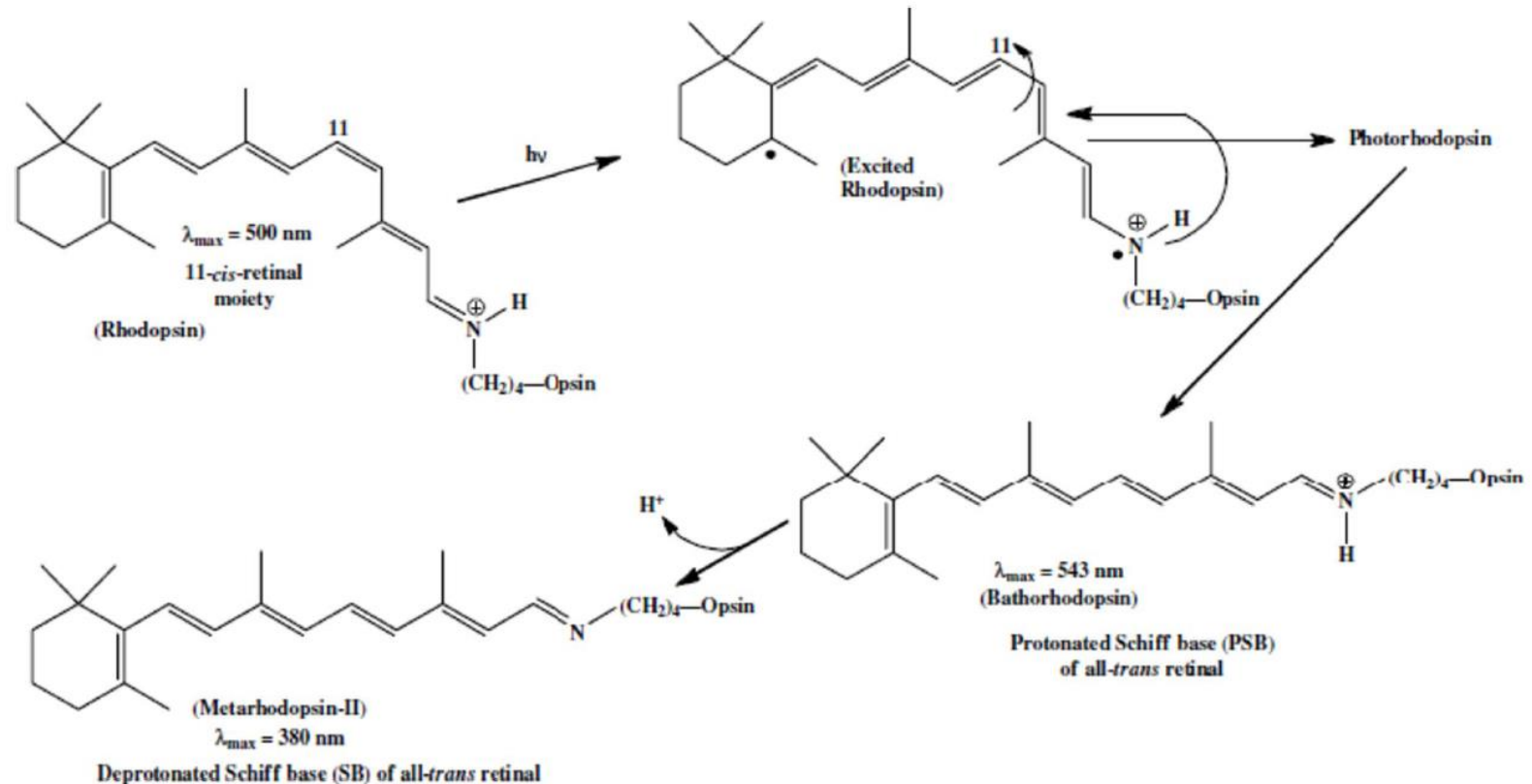
Fotochemie a biochemie vidění -> nervový vzruch



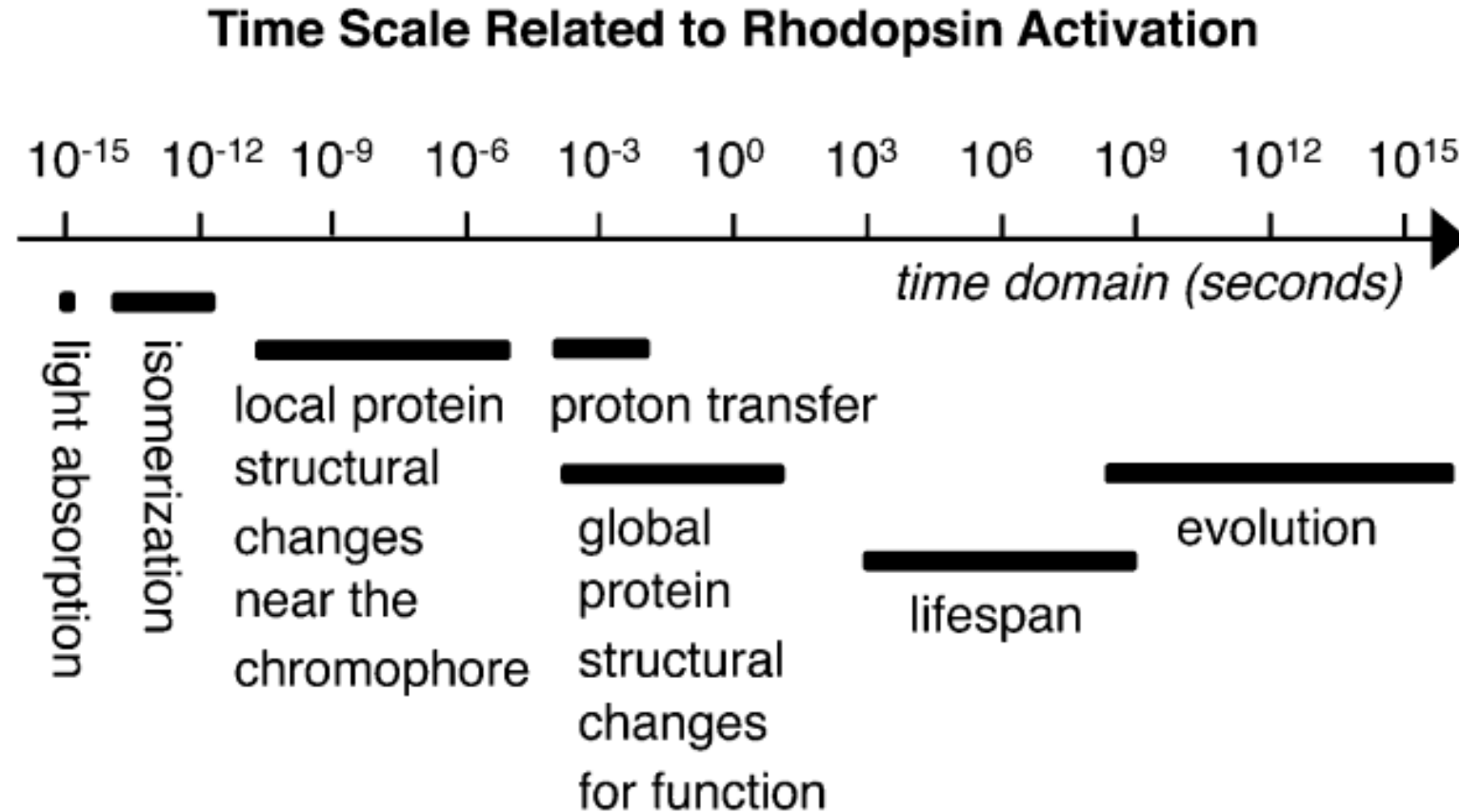
Jak dlouho zůstane rhodopsin aktivní?



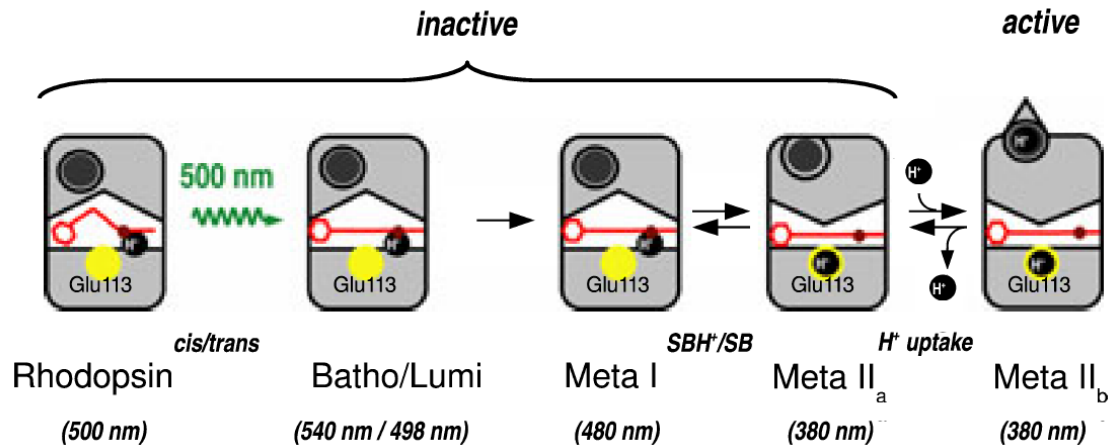
Izomerizace a následná deprotonace v excitovaném stavu



Jak dlouho?

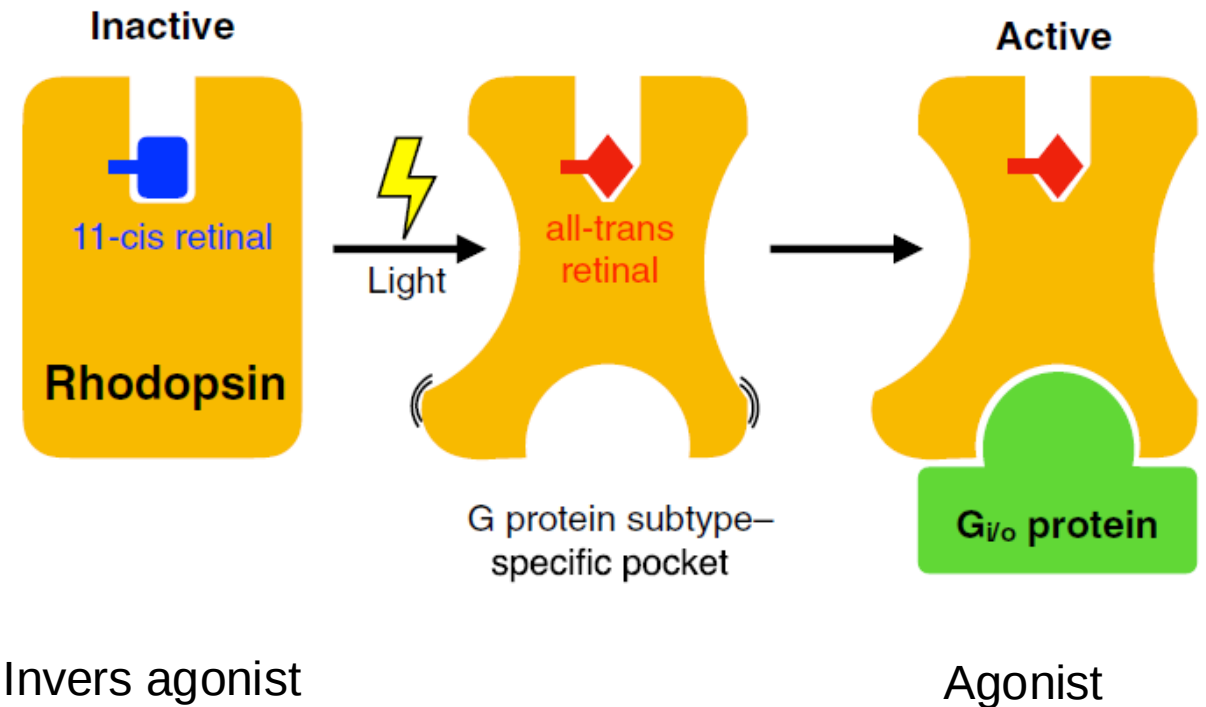


Membránový potenciál vede k nervovému vzruchu



V čípkách žije Meta lib stav kratší dobu než v tyčinkách.

Obnovení 11-*cis*-retinalu je v čípkách rychlejší. V plném slunci je obnovení důležitější než ve tmě.

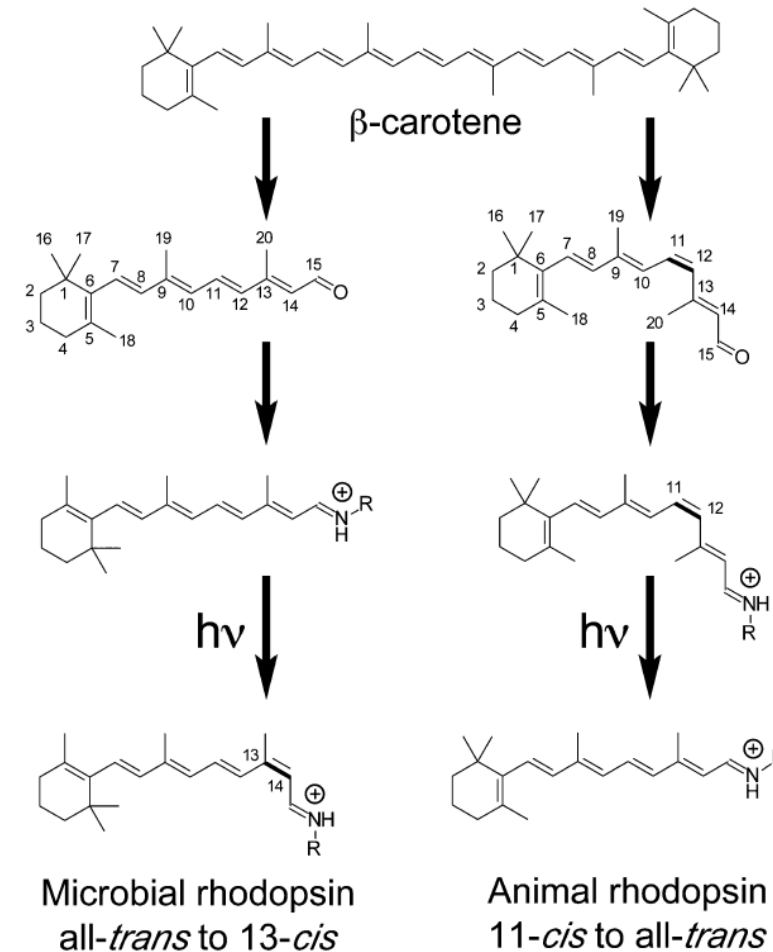


Jak zizomerizovat all-trans-retinal zpět?

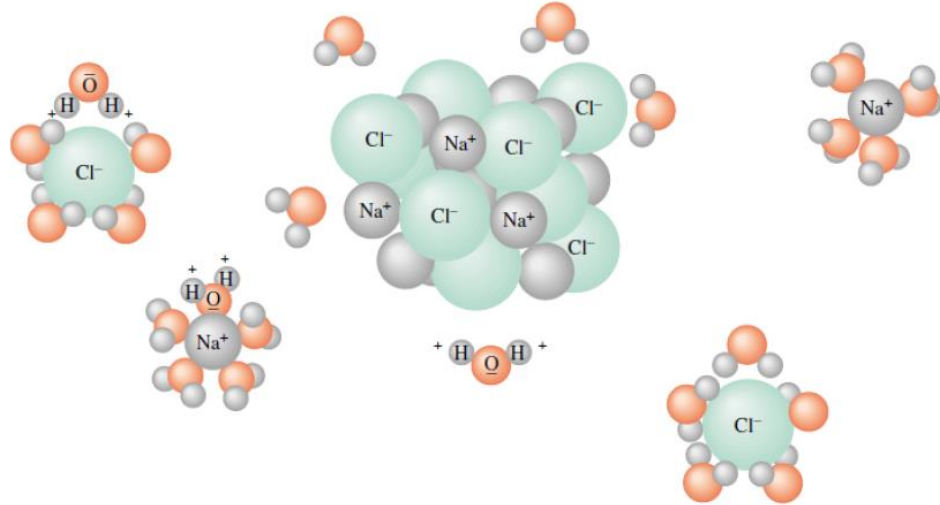
Microbiální rhodopsin

- Archea, Eubacterial, Eukaryota
- Netřeba hydrolyzovat Schifovu bázi

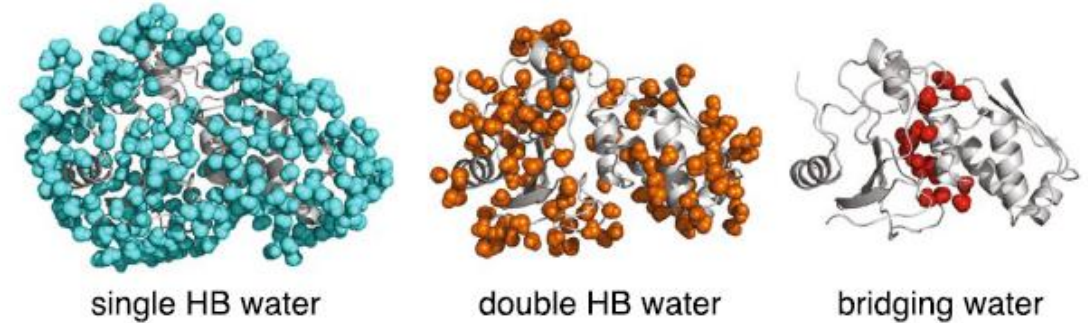
Možnost zpětné fotoizomerizace – nejde u savců



Vázaná voda a volná voda



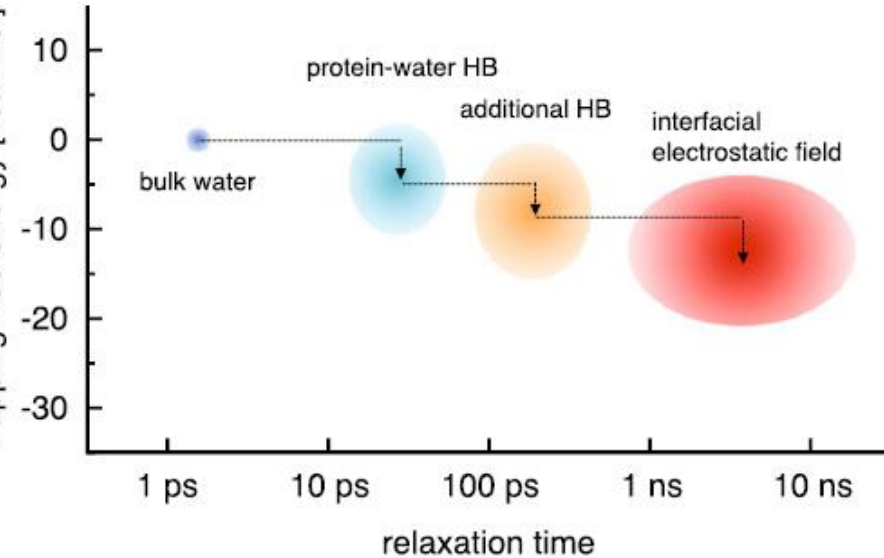
a



unstable



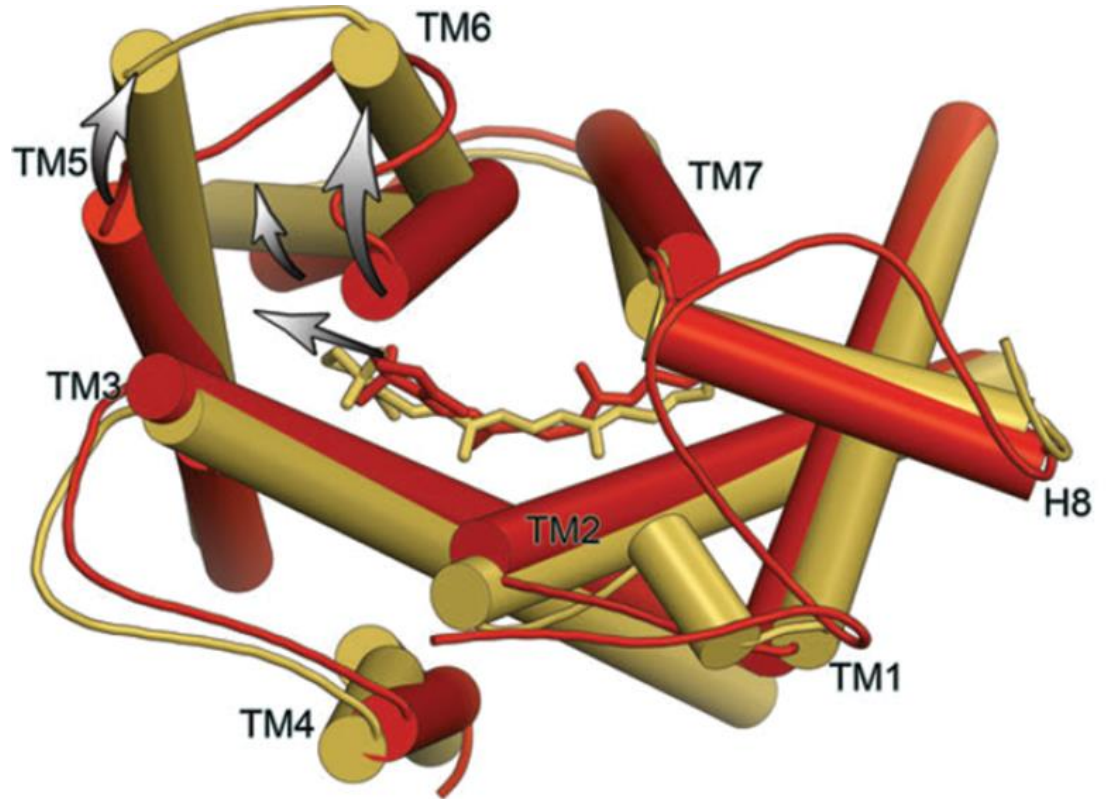
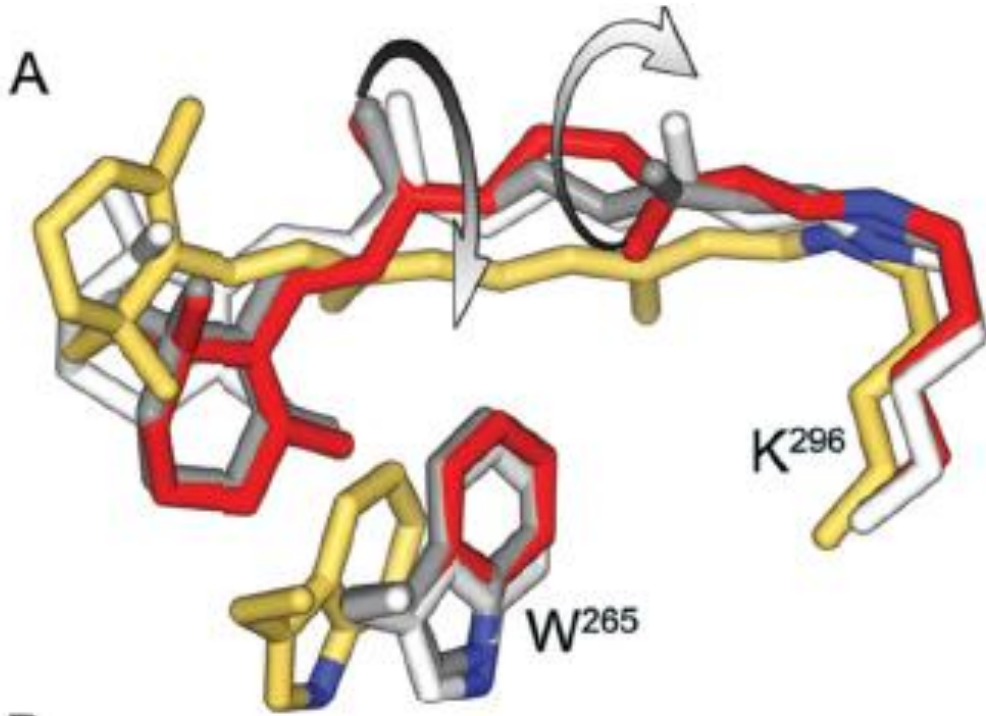
trapping free energy [kcal/mol]



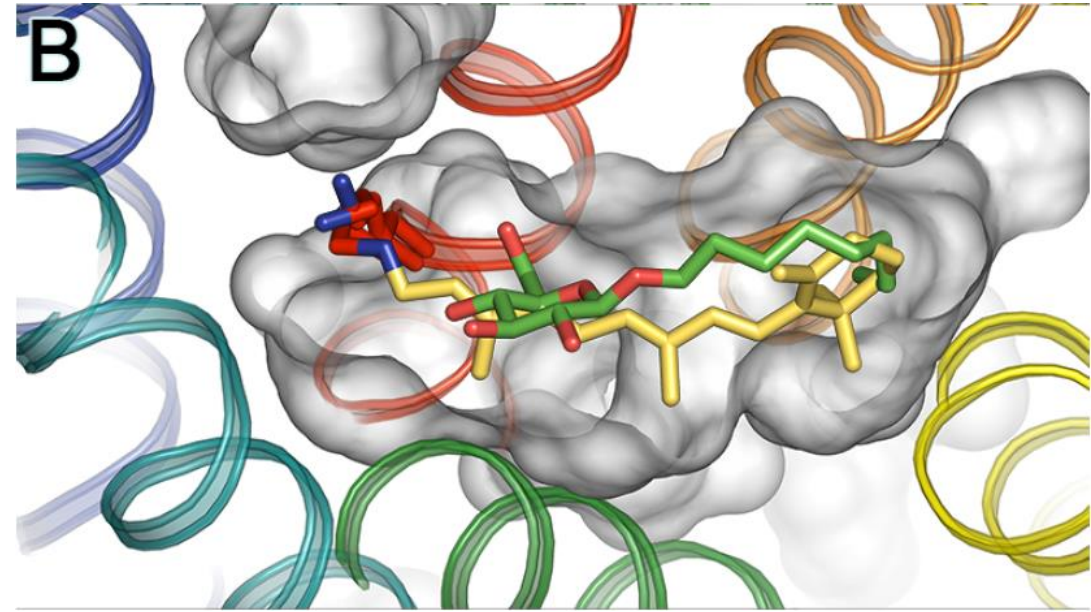
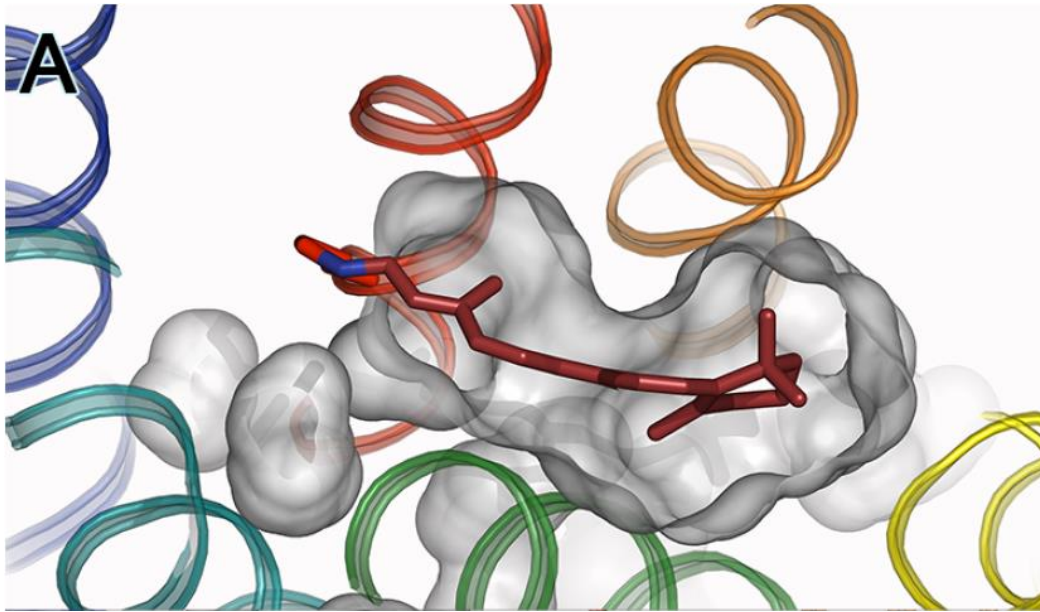
fast ← → slow

iont	τ /s
Br^-	10^{-11}
Na^+	10^{-9}
Cu^{2+}	10^{-7}
Fe^{2+}	10^{-5}
Al^{3+}	7
Cr^{3+}	$1,5 \times 10^5$

Cis-trans izomerizace rhodopsinu

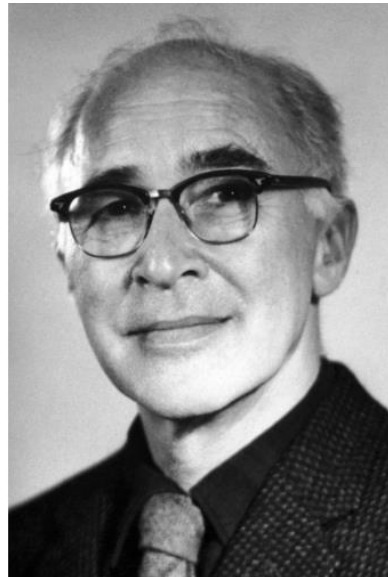


Trans - otevře kavitu volné vodě

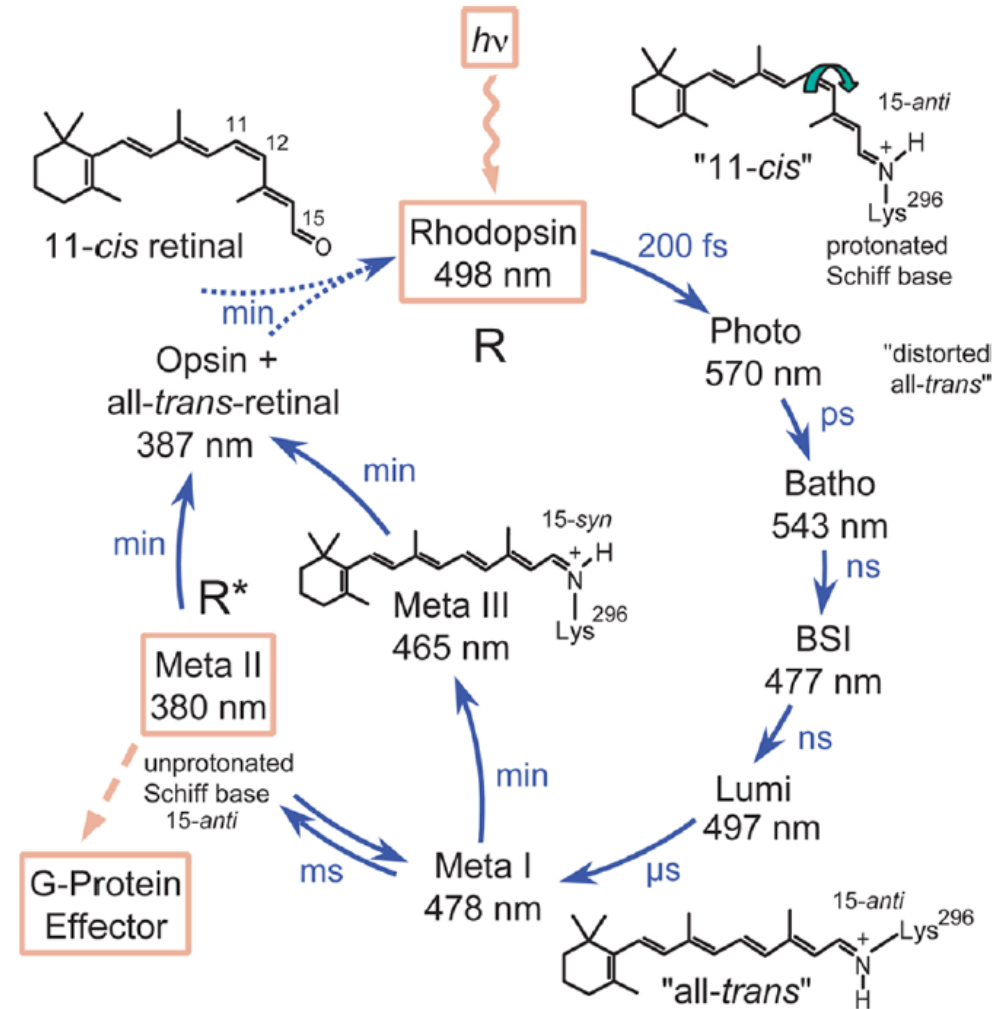


Jak obnovit 11-*cis*-retinal?

Waldův retinoidový cyklus (NP 1963)

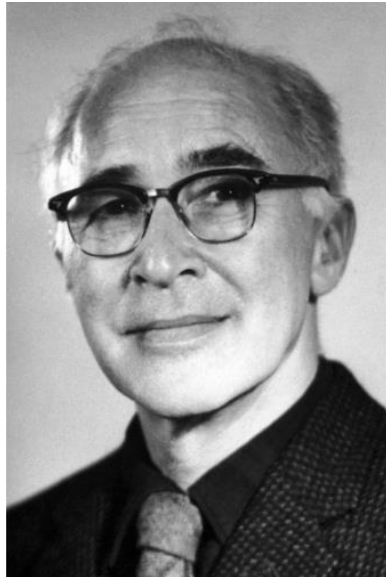


George Wald
1906-1997

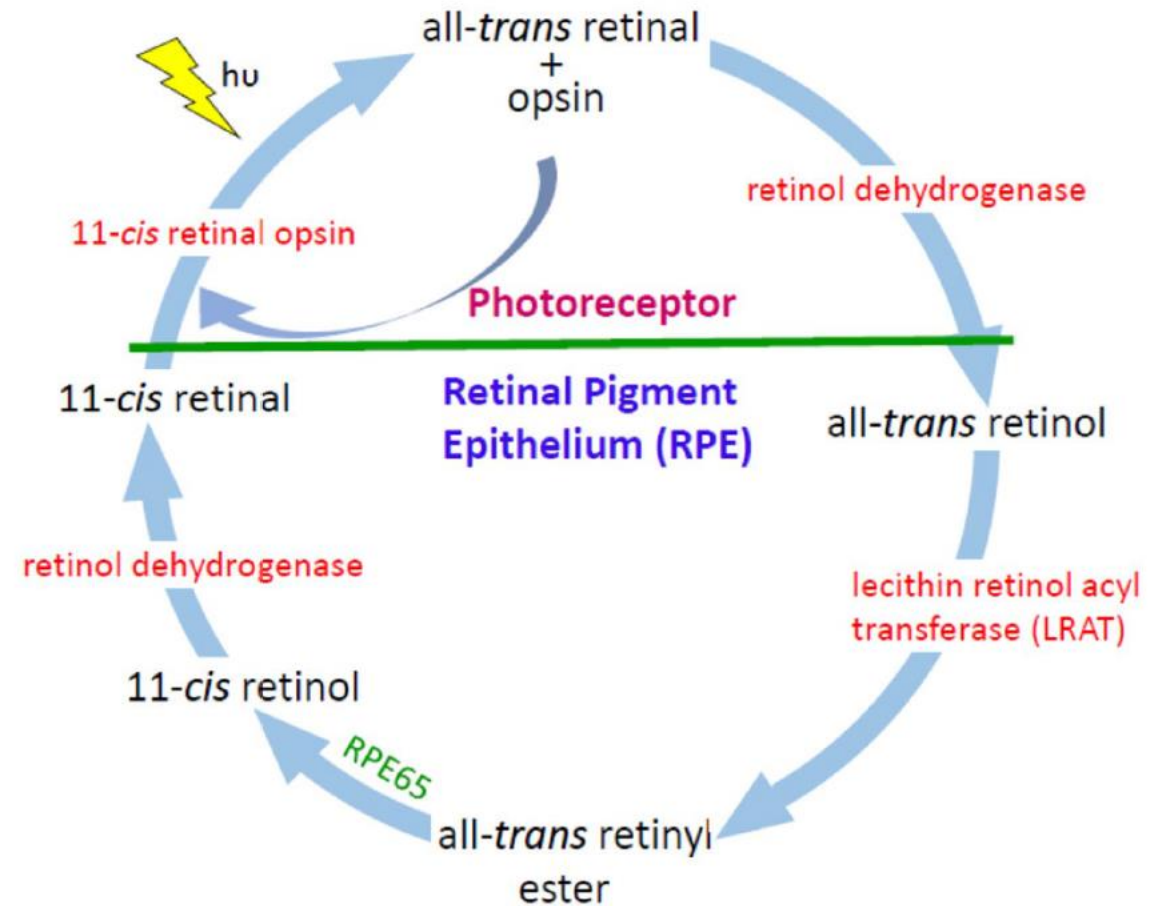
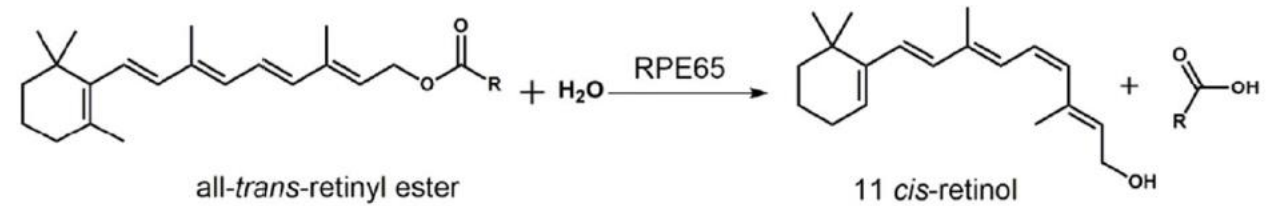


Jak obnovit 11-*cis*-retinal?

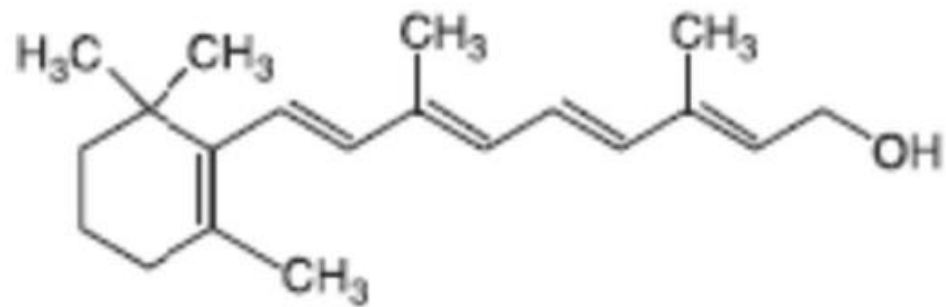
Waldův retinoidový cyklus (NP 1963)



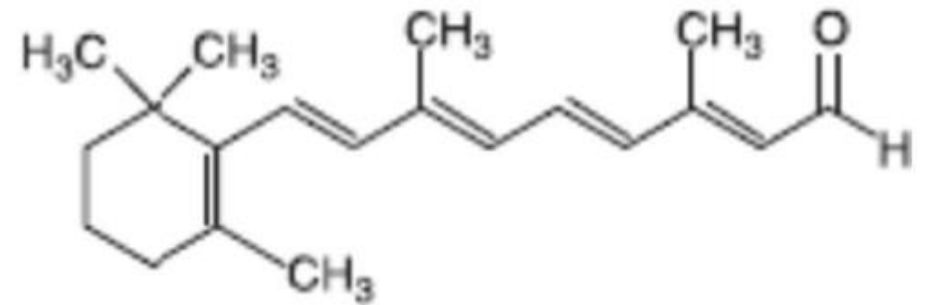
George Wald
1906-1997



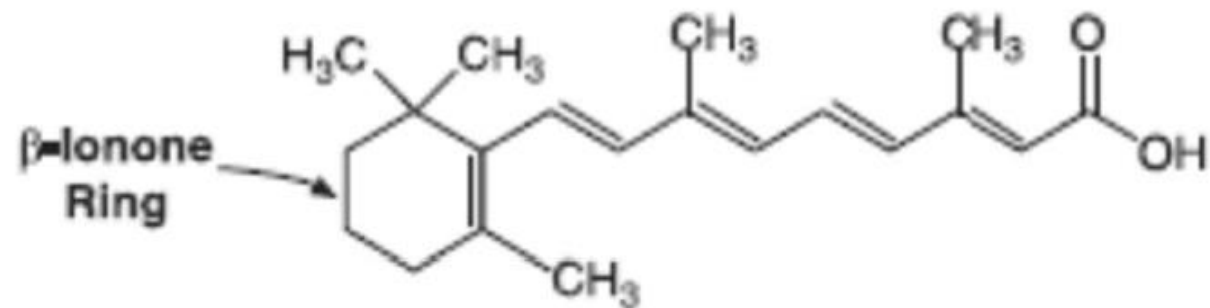
Oxidační stavy



Retinol



Retinal

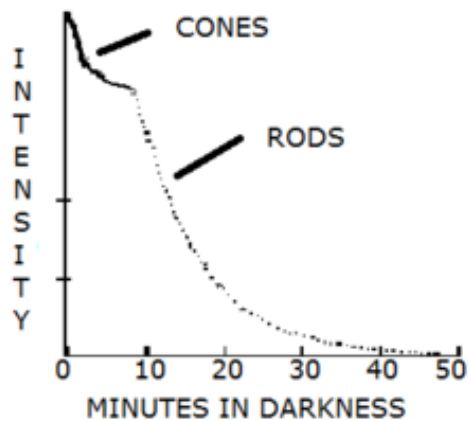


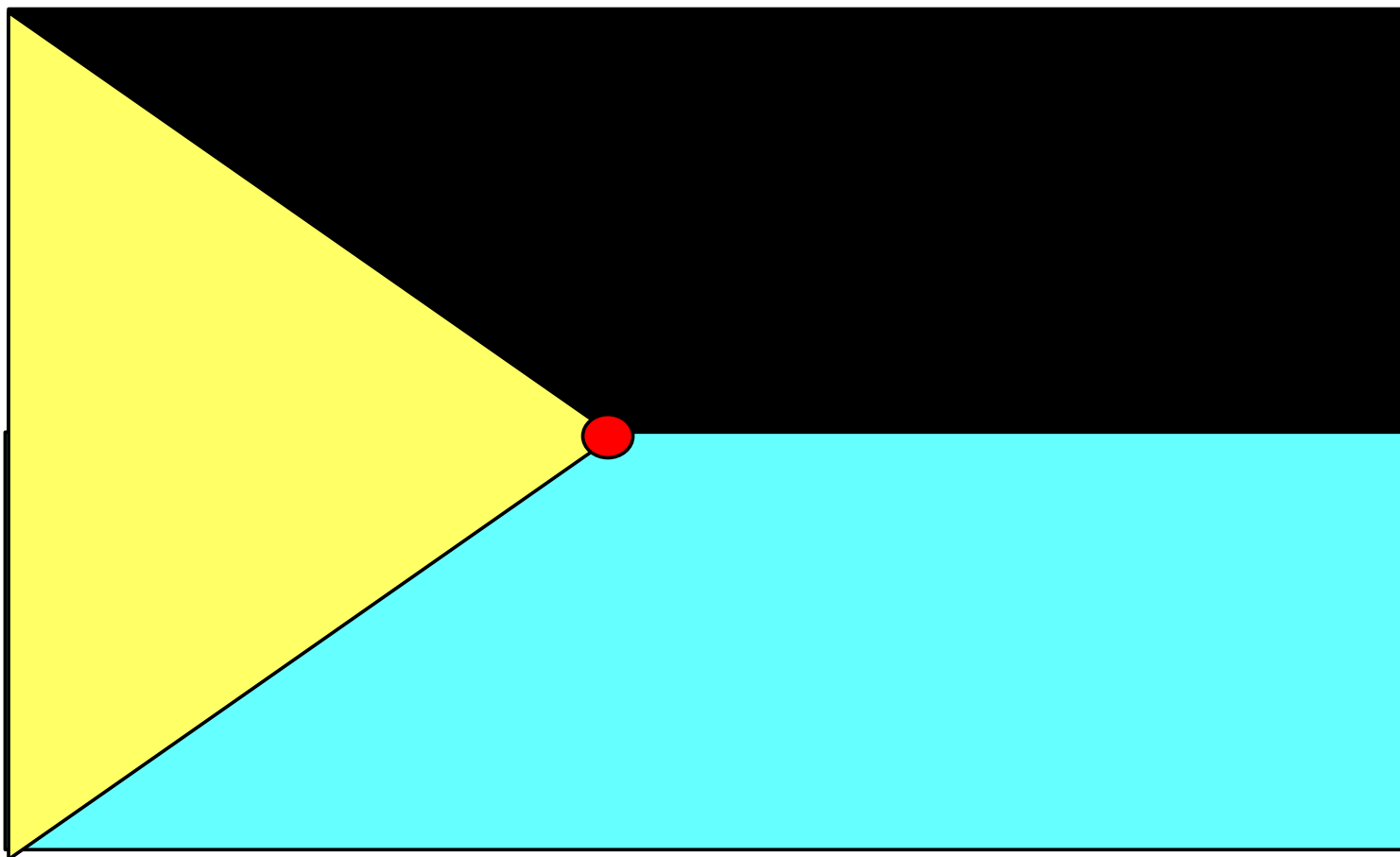
Retinoic acid

Přizpůsobení se tmě

aneb

Dynamický rozsah oka

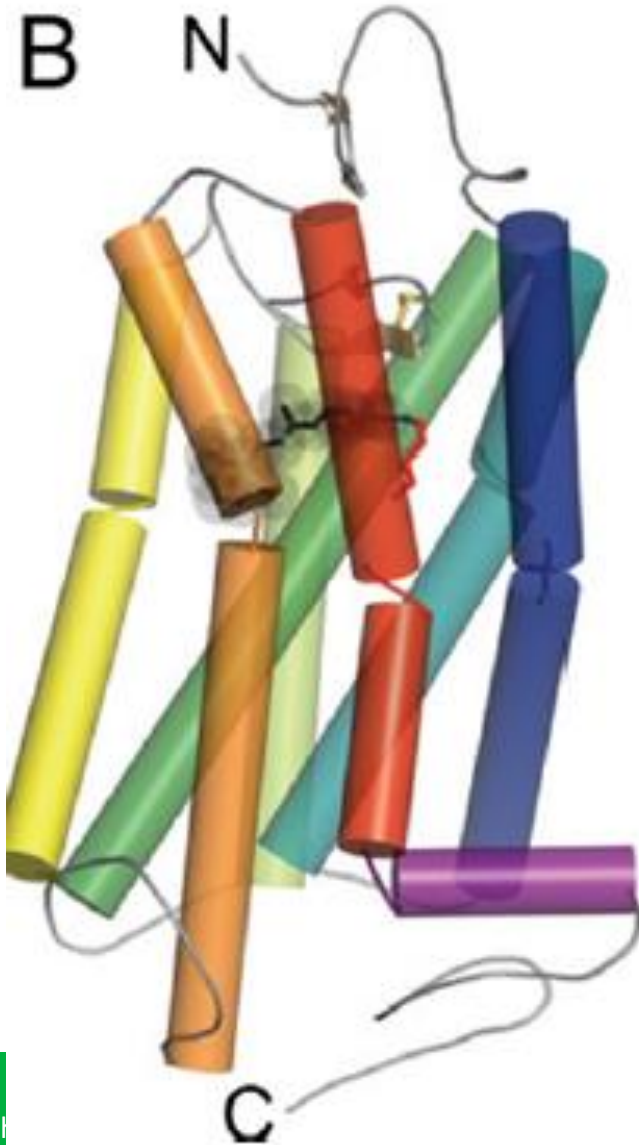




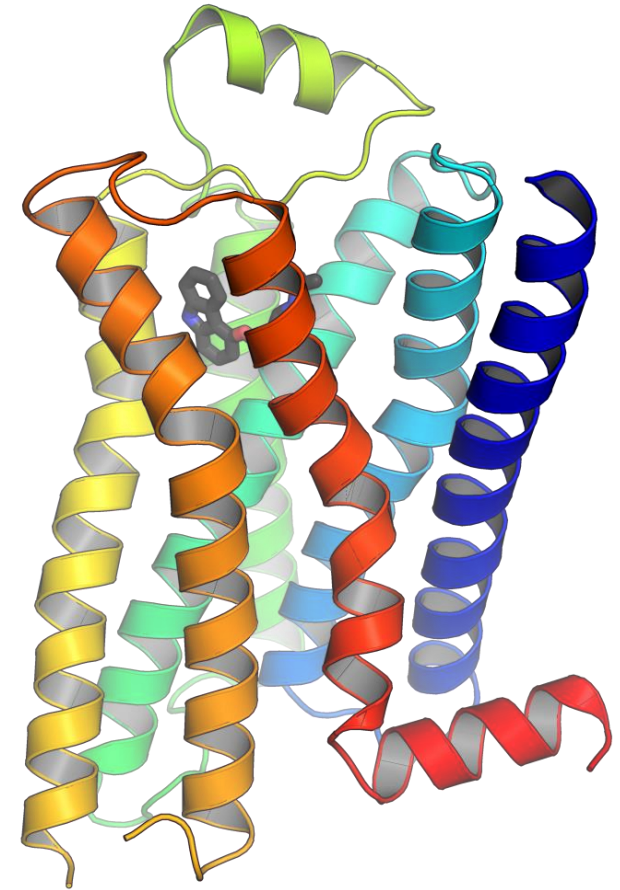
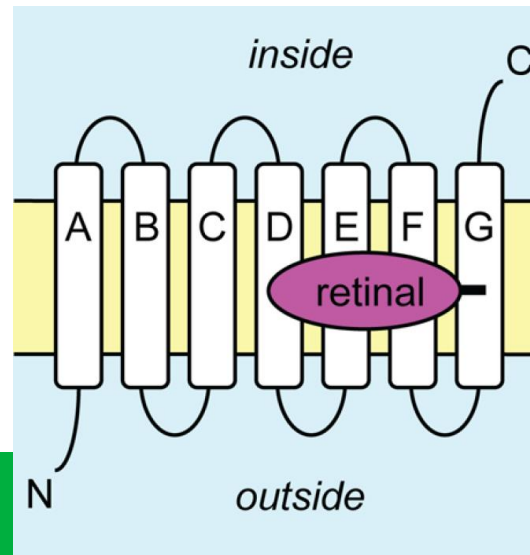
Afterimage

- Jak dlouho trvá, než se vypálený rhodopsin obnoví?

G protein-coupled receptors (GPCR)

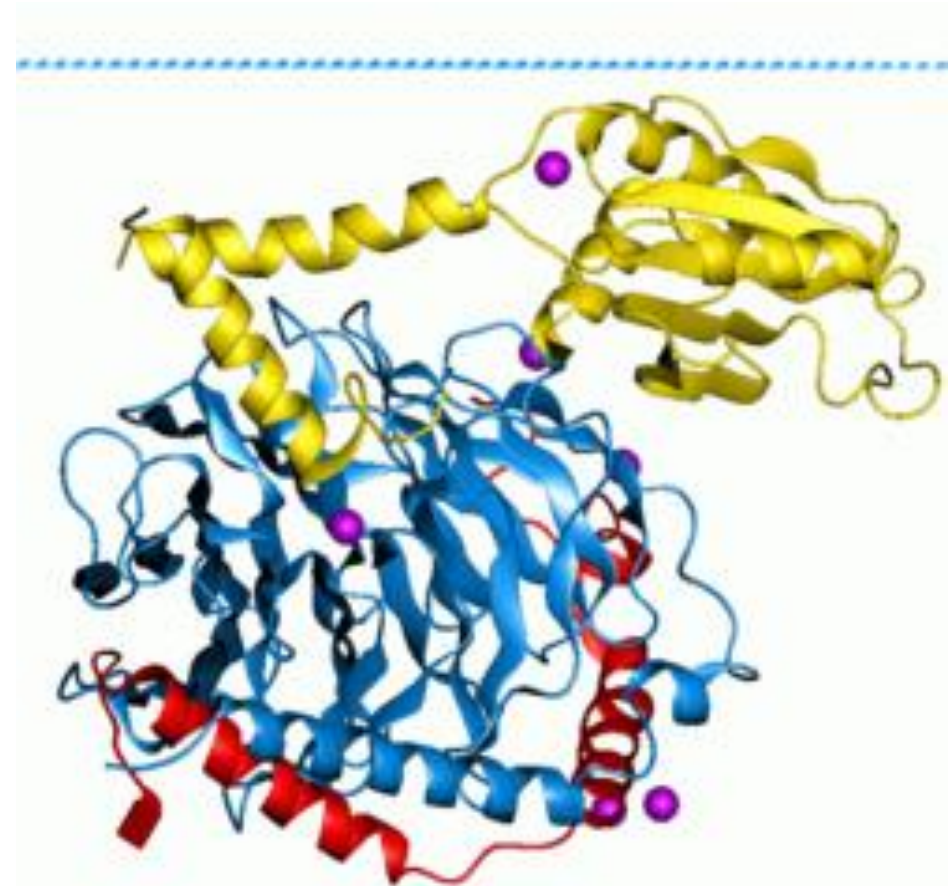
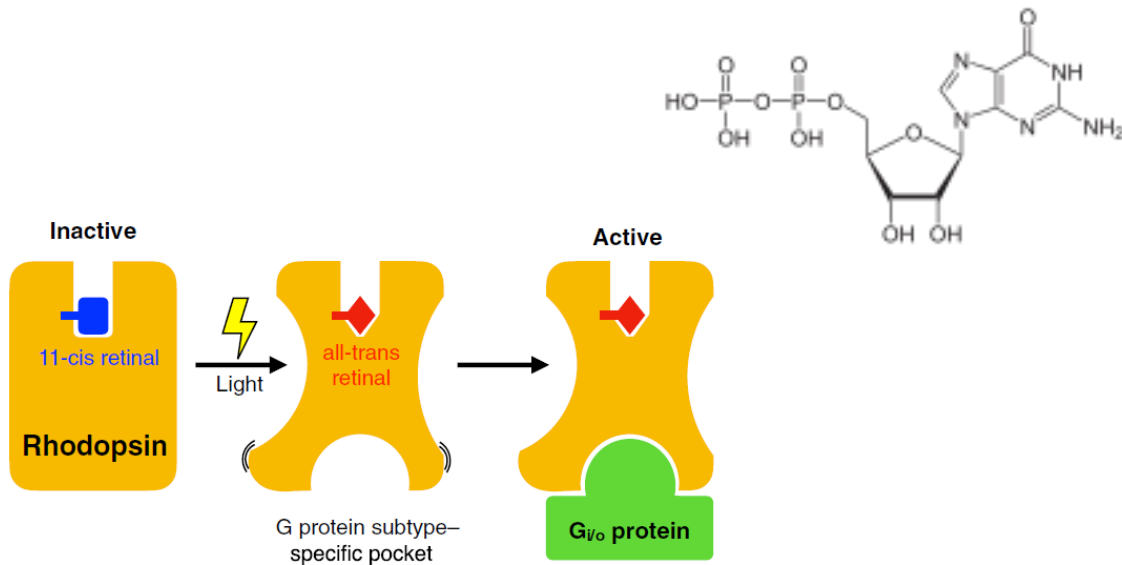


ránové protein
bránových protinů (700)
álů: hormonů,
tlu, čich a chuť
omu kódujícího proteiny!



G proteins - guanine nucleotide-binding proteins

- Signální molekula uvnitř buněk
- Katalyzuje GTP na GDP

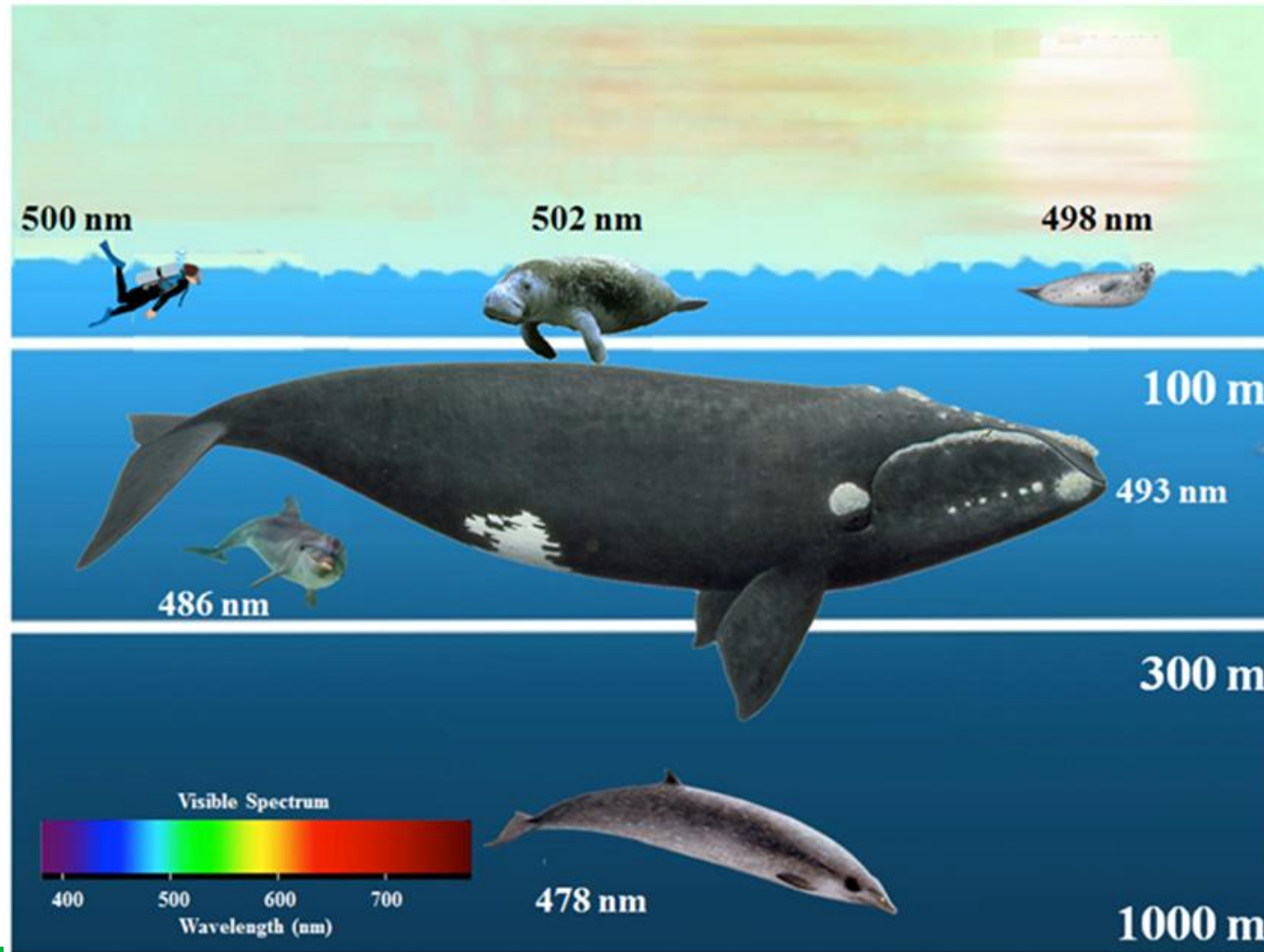


Děkuji za pozornost



Marie Garncarzová, Lukáš Veselý,
Radim Štůsek, Jan Zezula,
Susrisweta Behera, David Mužík

Adaptace na přítomné světlo



Mozek je více i méně než spektrometr

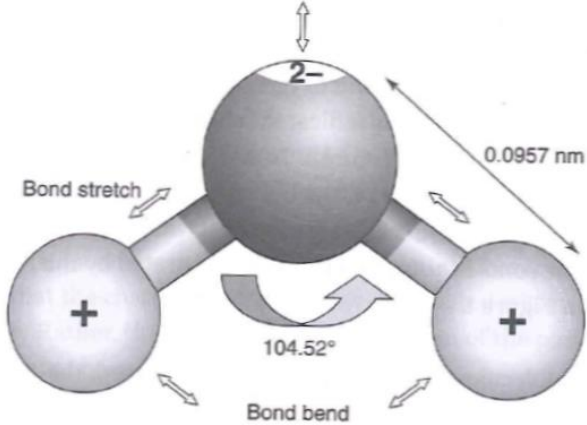


Before White Balance adjustment



After White Balance adjustment

Proč je voda modrá?



1. Ball and stick representation of a water molecule. Arrows show how the atoms vibrate; + and - signs show where the electric charge is concentrated.

Vyšší vibrační harmonické frekvence a přezvuky

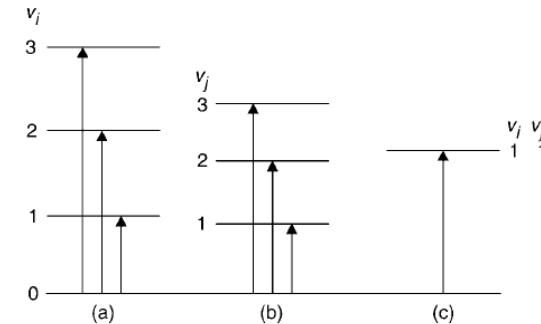
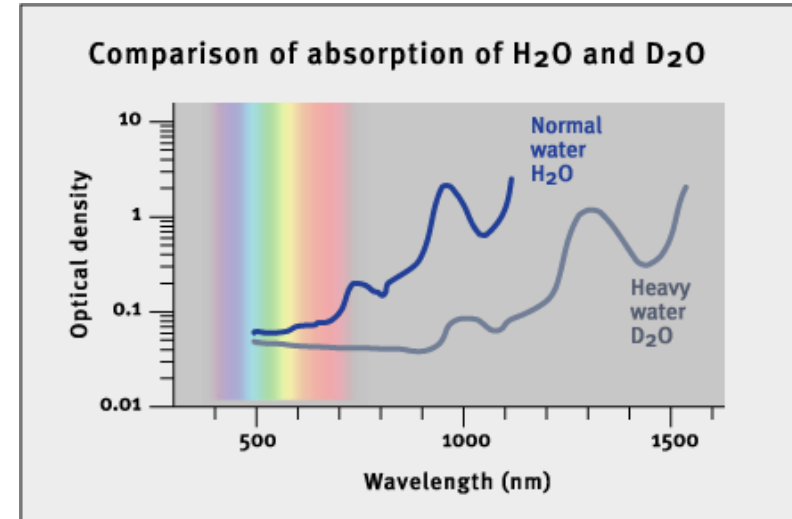
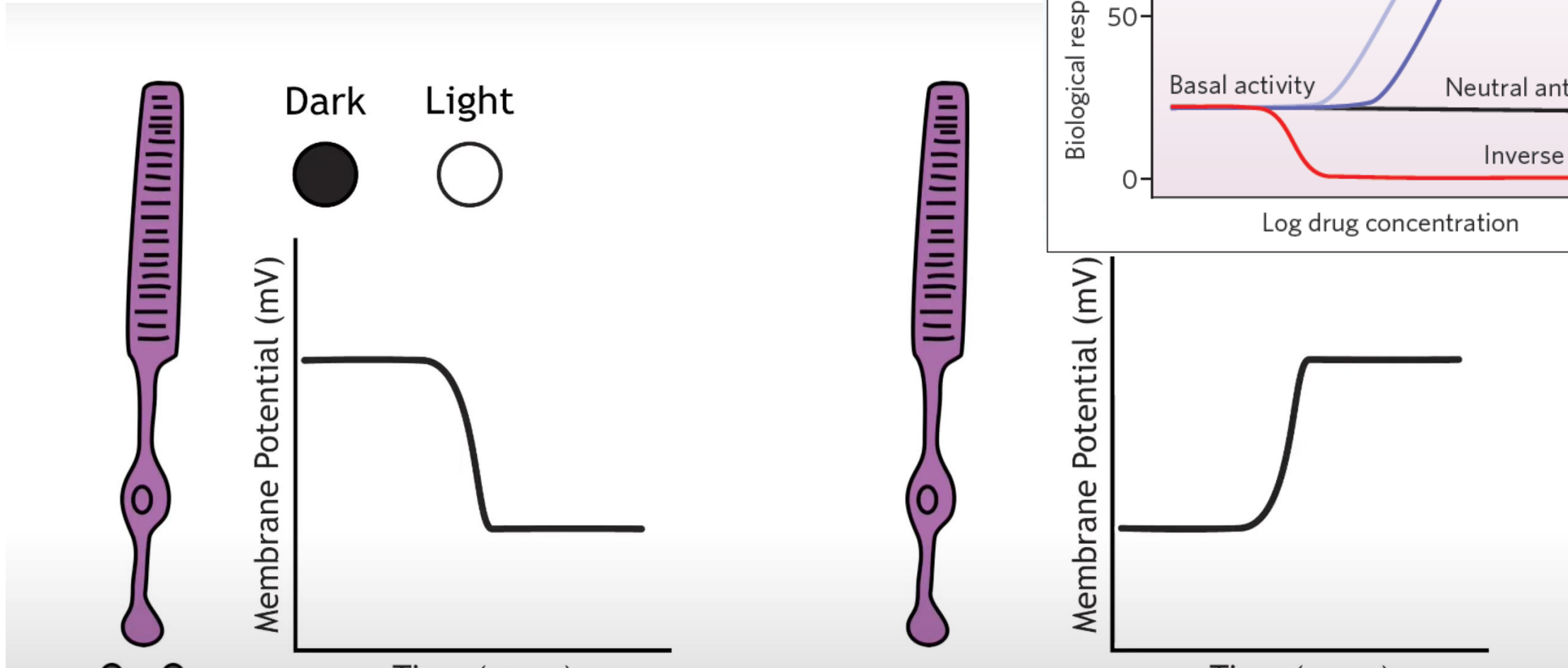
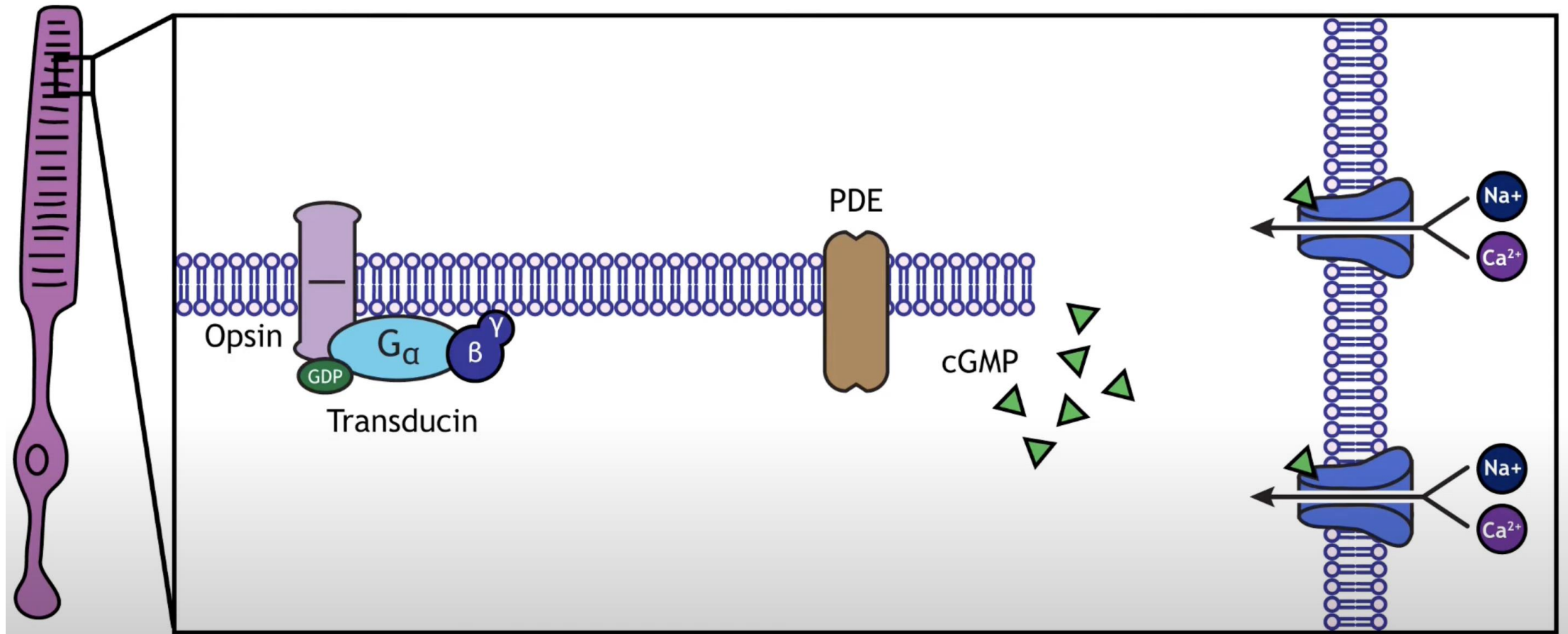


Figure 6.11 (a, b) Fundamental and overtone and (c) combination tone transitions involving vibrations v_i and v_j

Membránový potenciál



Tma



Světlo

