

УДК 577.15

## О ВОЗМОЖНОМ ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОСИНТЕЗА

© 2020 г. В. А. Соколов\*

Представлено академиком И.Ф. Жимулёвым

Поступило 12.12.2019 г.

После доработки 12.12.2019 г.

Принято к публикации 12.12.2019 г.

В работе кратко изложена эволюция ключевого фермента фотосинтеза — РубисКО. До возникновения реакции усвоения углекислоты путем фотосинтеза, этот белок был задействован в цепи обмена метионина. Возможно, по этой причине катализируемая им реакция карбоксилирования протекает крайне медленно. Кроме карбоксилирования РубисКО одновременно может окислять рибулезобисфосфат, являющийся субстратом к которому присоединяется фиксируемый  $\text{CO}_2$ . Это, в свою очередь, также снижает эффективность фотосинтеза. В связи с этим в литературе обсуждаются различные варианты повышения продуктивности растений за счет создания новых форм РубисКО, или принципиально иных путей усвоения углекислоты. В данной работе изложено предложение по модификации карбоксилирующей реакции, позволяющей избежать реакцию фотодыхания и таким образом повысить эффективность фотосинтеза.

**Ключевые слова:** фотосинтез, РубисКО, карбоксилирование

**DOI:** 10.31857/S2686738920020249

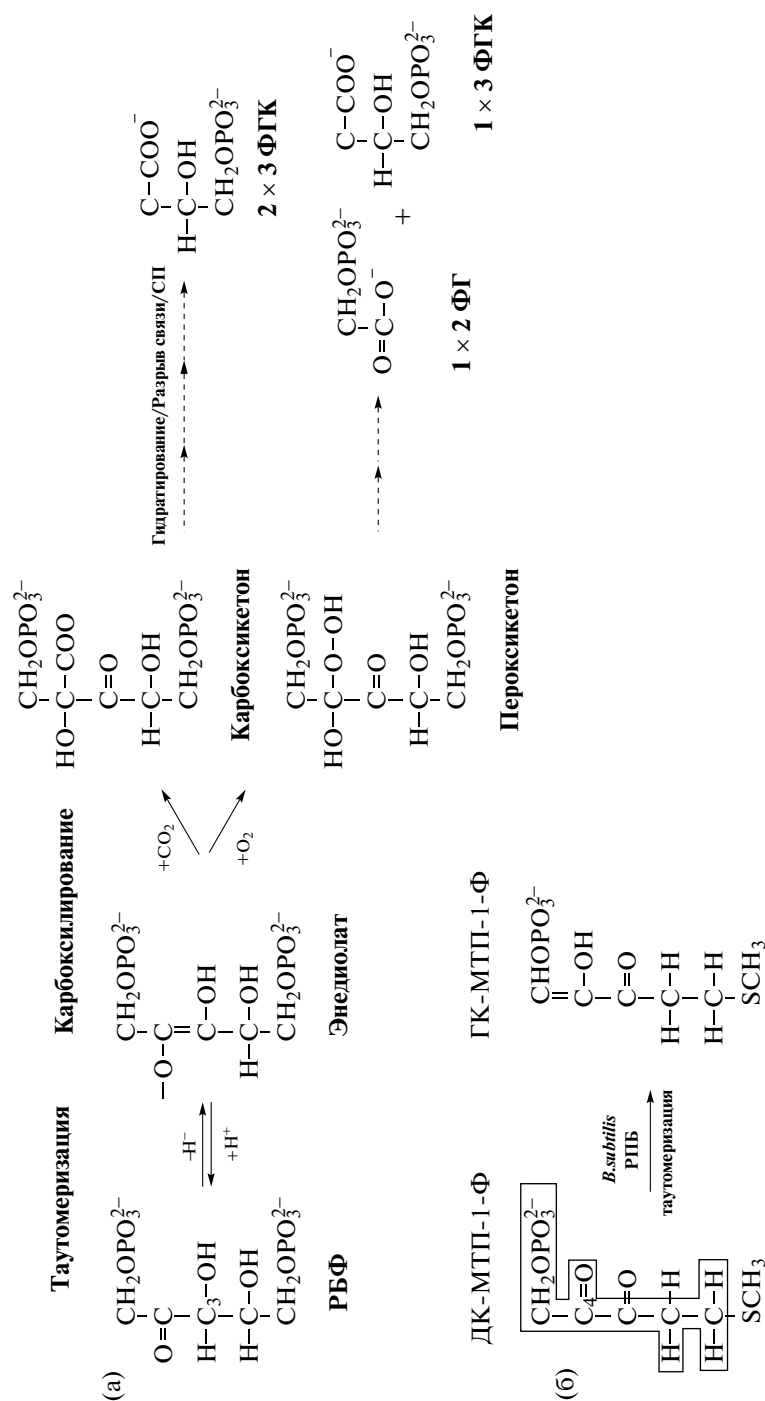
По хронологическим оценкам первые прокариоты появились на земле около 4 млрд лет назад. Сотни миллионов лет метаболические системы живых организмов формировались на основе фиксации  $\text{CO}_2$  за счет энергии хемосинтеза [1]. К моменту освоения световой энергии для превращения  $\text{CO}_2$  в углеводы около 3 млрд лет назад, они обладали широкой сетью метаболических путей, в которую его необходимо было встроить. Для осуществления ключевой реакции фиксации  $\text{CO}_2$ , был рекрутирован фермент катализировавший енолирование 2,3-дикето-5-метилтиопентилфосфата (ДК-МТП-1-Ф), возможно, участвовавший в восстановлении углекислоты у метаногенных бактерий [2, 3]. Но эти функции энзима были открыты позже, нежели присоединение углекислоты к рибулезобисфосфату (РБФ) при фотосинтезе. Поэтому фермент получил название — рибулезо-1,5-бисфосфаткарбоксилаза/оксигеназа или принятое сокращение — РубисКО. К настоящему моменту выявлено несколько типов этого энзима и РубисКО подобных белков (РПБ) [4–6]. Второе название — оксигеназа связано с

тем, что кроме ассимиляции углекислоты, этот энзим проводит окисление субстрата, т.е. процесс обратный ассимиляции  $\text{CO}_2$ , что значительно снижает продуктивность растений [7]. При этом скорость реакции карбоксилирования необычайно низка — от 2 до 8 актов катализа в секунду [8]. Хотя более чем за 3 млрд лет эволюции фотосинтеза был создан значительный аппарат, организующий работу РубисКО [9]. Поэтому необходимый уровень фиксации углекислоты поддерживается за счет большого числа молекул этого фермента — до 50% растворимого белка в листьях. Поскольку продуктивность растений прямо зависит от эффективности усвоения  $\text{CO}_2$ , предпринимаются попытки ее повышения [10, 11], или даже освоения принципиально иного пути фиксации  $\text{CO}_2$  [12]. При этом значительное внимание уделяется изучению возможного совершенствования кинетических свойств РубисКО при осуществлении реакции карбоксилирования [8]. Однако, несмотря на широчайший фронт исследований — гены РубисКО и РПБ к настоящему времени секвенированы более чем у 2000 организмов — мы не имеем законченной картины функционирования этого фермента. И наибольшая проблема связана с реализацией окисления РБФ [8].

Последовательность реакций осуществляемых РубисКО представлена на рис. 1а. Карбоксили-

Институт молекулярной и клеточной биологии  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, Россия

\*e-mail: sokolov@mcb.nsc.ru



**Рис. 1.** Схема реакций осуществляемых РубисКО у фотосинтезирующих организмов (а) и РубисКО подобными белками у *Vacillus subtilis* в цепи обмена метионина (б). ГК-МТП-1-Ф – 2-гидрокси-3-кето-5-метиленопентил-1-фосфат. Адаптирован из [13].

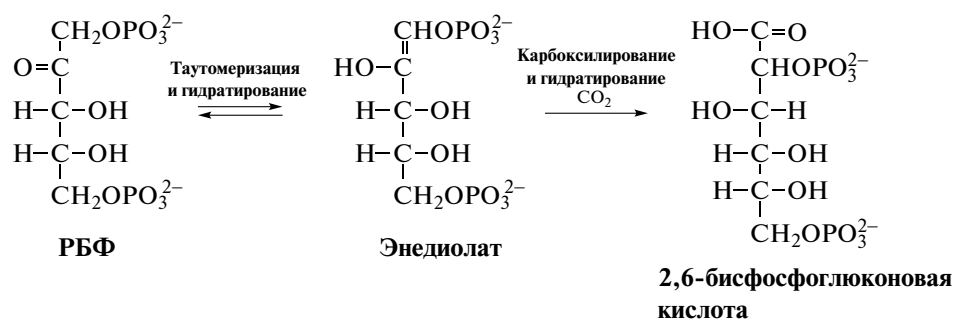


Рис. 2. Предлагаемый новый путь карбоксилирования РБФ при фотосинтезе.

рование РБФ осуществляется в пять этапов (таутомеризация, карбоксилирование, гидратирование, разрыв связи, стереоспецифическое протонирование (СП)). В результате чего образуются две молекулы 3-фосфорноглицериновой кислоты (3ФГК), которые далее могут быть использованы как для ресинтеза РБФ, так и для синтеза фруктозо-6-фосфата и глюкозы в конечной стадии цикла Бенсона—Бассема—Кальвина. В случае оксигеназной реакции образуется одна молекула 3ФГК и одна молекула 2-фосфогликолата (2ФГ). 3ФГК может быть использована, как и получаемая при карбоксилировании, а 2ФГ требует специальной утилизации, поскольку токсичен для хлоропластов [13]. Здесь необходимо подчеркнуть, что в живых системах реакции, катализируемые с использованием енолятных и енаминообразующих переходных форм, не всегда сопровождаются окислением субстрата. Поэтому фотодыхание не может рассматриваться как неизбежное следствие механизма таутомеризации. Встает вопрос — почему оно реализуется у РуБисКО? Ничего определенного по этому поводу пока неизвестно. Возможно, это результат компромисса между химическими и метаболическими императивами и лишь дальнейшие исследования смогут пролить свет на эту проблему [8]. В целом механизм функционирования РуБисКО довольно сложен, и включает, по меньшей мере, три промежуточных и четыре переходных состояния с жесткими стереохимическими ограничениями [14]. При этом несколько важных деталей каталитического процесса остаются неясными. Во-первых, последовательность динамики протонов. Во-вторых, происхождение оксигеназной реакции [8]. В-третьих, причины низкой скорости карбоксилирования и склонность РуБисКО к полифункциональности [6, 8].

Обратим внимание на замечательный факт, что двойные связи, образуемые при таутомеризации под контролем РПБ (эволюционно более ранней функции будущей РуБисКО) у ДК-МТП-

1-Ф (*B. subtilis*) и под контролем РуБисКО у РБФ при фотосинтезе, являются разнонаправленными (рис. 1а, 1б). В первом случае она устанавливается между 1 и 2 атомами углерода, а во втором — между 2 и 3. Почему реализуется столь разные сценарии енолизации остается не ясным. При этом у некоторых живых форм фермент осуществляет реакции с обоими субстратами (ДК-МТП-1-Ф и РБФ) [6, 13].

На этом основании, наше предложение состоит в том, чтобы принципиально изменить механизм протекания реакции карбоксилирования РБФ (рис. 2). С этой целью необходимо добиться установки двойной связи между 1 и 2 атомами углерода при енолировании РБФ, как это осуществляется у ДК-МТП-1-Ф (*B. subtilis*). Далее необходимо провести присоединение  $\text{CO}_2$  к первому атому углерода и образование шестиатомной 2,6-бисфосфоглюконовой кислоты с последующим восстановлением ее до фруктозы или глюкозы. Таким образом, можно избежать фотодыхания и интенсифицировать выход продуктов фотосинтеза. Для оценки реальности создания такого метаболического пути необходимо проведение квантовомеханических расчетов, которые должны показать возможность экспериментального решения данной задачи. Но, не исключено, что какие-либо простейшие фотоавтотрофы используют именно такой путь, поскольку наши знания о механизмах фотосинтеза крайне ограничены.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berg I.A., Kockelkorn D., Ramos W.H., et al. // Nature Rev. Microbiology. 2010. V. 8. P. 447–460.
2. Ashida H., Danchin A., Yokota A. // Res Microbiol. 2005. V. 156. № 5–6. P. 611–618.
3. Ashida H., Mizohata E., Yokota A. // Biochemical Society Transactions. 2018. P. 1–7.
4. Tabita F.R., Satagopan S., Hanson T.E., et al. // J. Exp. Bot. 2008. V. 59. P. 1515–1524.

5. Erb T.J., Evans B.S., Cho K., et al. // Nature chemical biology. 2012. V. 1. № 8. P. 926–932.
6. Dey S., North J.A., Sriram J., et al. // J. Biol. Chem. 2015. V. 290. № 52. P. 30658–30668.
7. Ort D.R., Merchant S.S., Alric J., et al. // PNAS. 2015. V. 112. № 28. P. 8529–8536.
8. Bathellier C., Tcherkez G., Lorimer G.H., Farquhar G.D. // Plant Cell Environ. 2018. V. 41. P. 705–716.
9. Bracher A., Whitney S.M., Hartl F.U., Hayer-Hartl M. // Review of Plant Biology. 2017. V. 68. P. 29–60.
10. Zhu X.G., Long S.P., Ort D.R. // Annu. Rev. Plant Biol. 2010. V. 61. P. 235–261.
11. Weber A.P.M., Bar-Even A. // Plant Physiology. 2019. V. 179. P. 803–812.
12. Bar-Even A., Noor E., Lewis N.E., Milo R. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107. P. 8889–8894.
13. Erb T.J., Zarzycki J. // Current Opinion in Biotechnology. 2018. V. 49. P. 100–107.
14. Cleland W.W., Andrews T.J., Gutteridge S., et al. // Chemical Reviews. 1998. V. 98. P. 549–562.

## ON A POSSIBLE WAY TO INCREASE THE EFFICIENCY OF PHOTOSYNTHESIS

V. A. Sokolov<sup>#</sup>

*Institute of Molecular and Cellular Biology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

<sup>#</sup>*e-mail: sokolov@mcb.nsc.ru*

Presented by Academician of the RAS I.F. Zhimulev

The paper briefly describes the evolution of the key enzyme of photosynthesis – RuBisKO. Prior to the onset of carbon dioxide uptake by photosynthesis, this protein was involved in the methionine metabolism chain. Perhaps, for this reason, the carboxylation reaction catalyzed by him proceeds extremely slowly. In addition to carboxylation, RuBisKO can simultaneously oxidize ribulose bisphosphate, which is a substrate to which fixed CO<sub>2</sub> is attached. This in turn also reduces the effectiveness of photosynthesis. In this regard, the literature discusses various options for increasing plant productivity by creating new forms of RuBisKO, or fundamentally different ways of assimilating carbon dioxide. In this work, we propose a modification of the carboxylation reaction that avoids photorespiration and, in such ways, increases the efficiency of photosynthesis.

*Keywords:* photosynthesis, RuBisKO, carboxylation