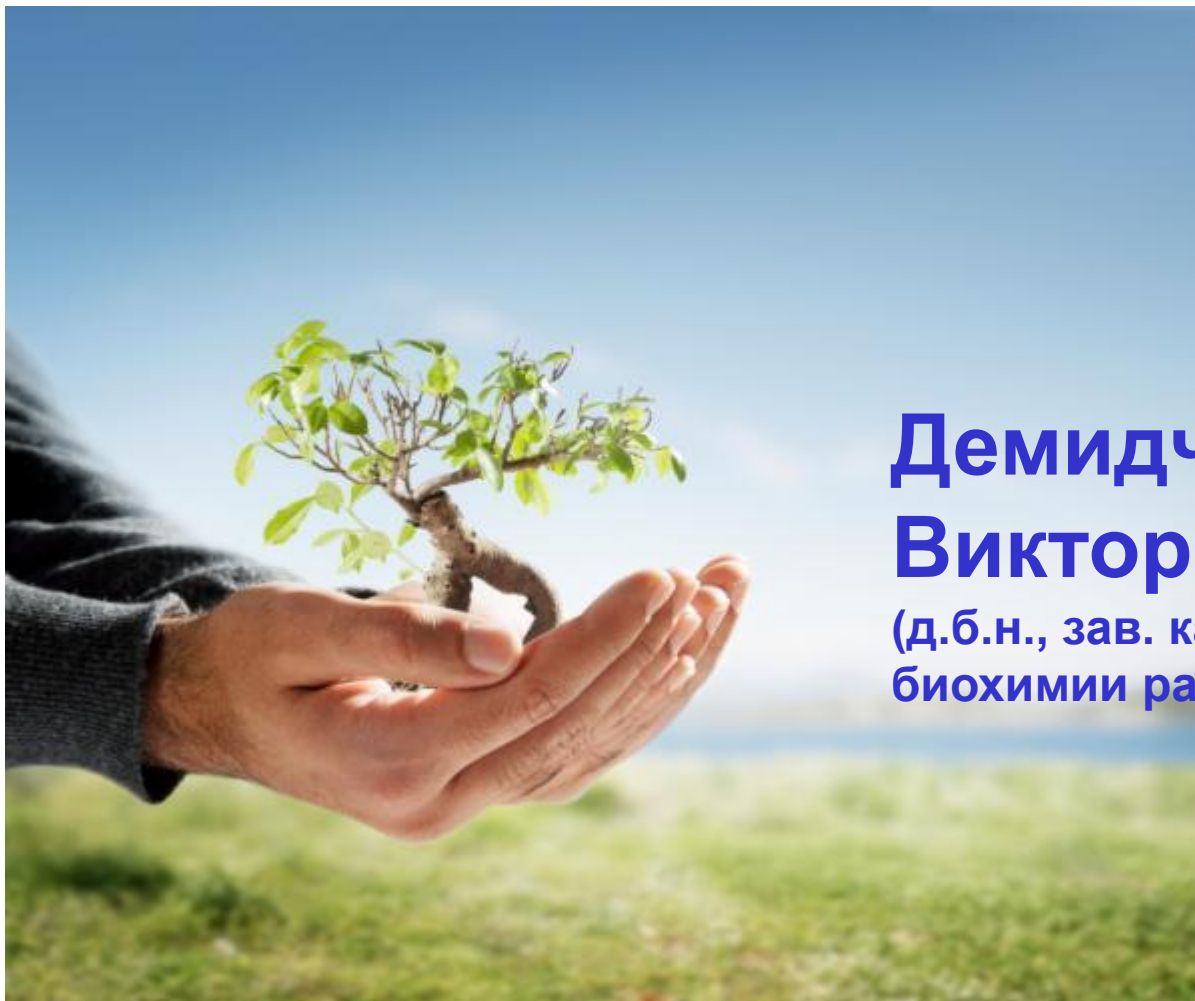


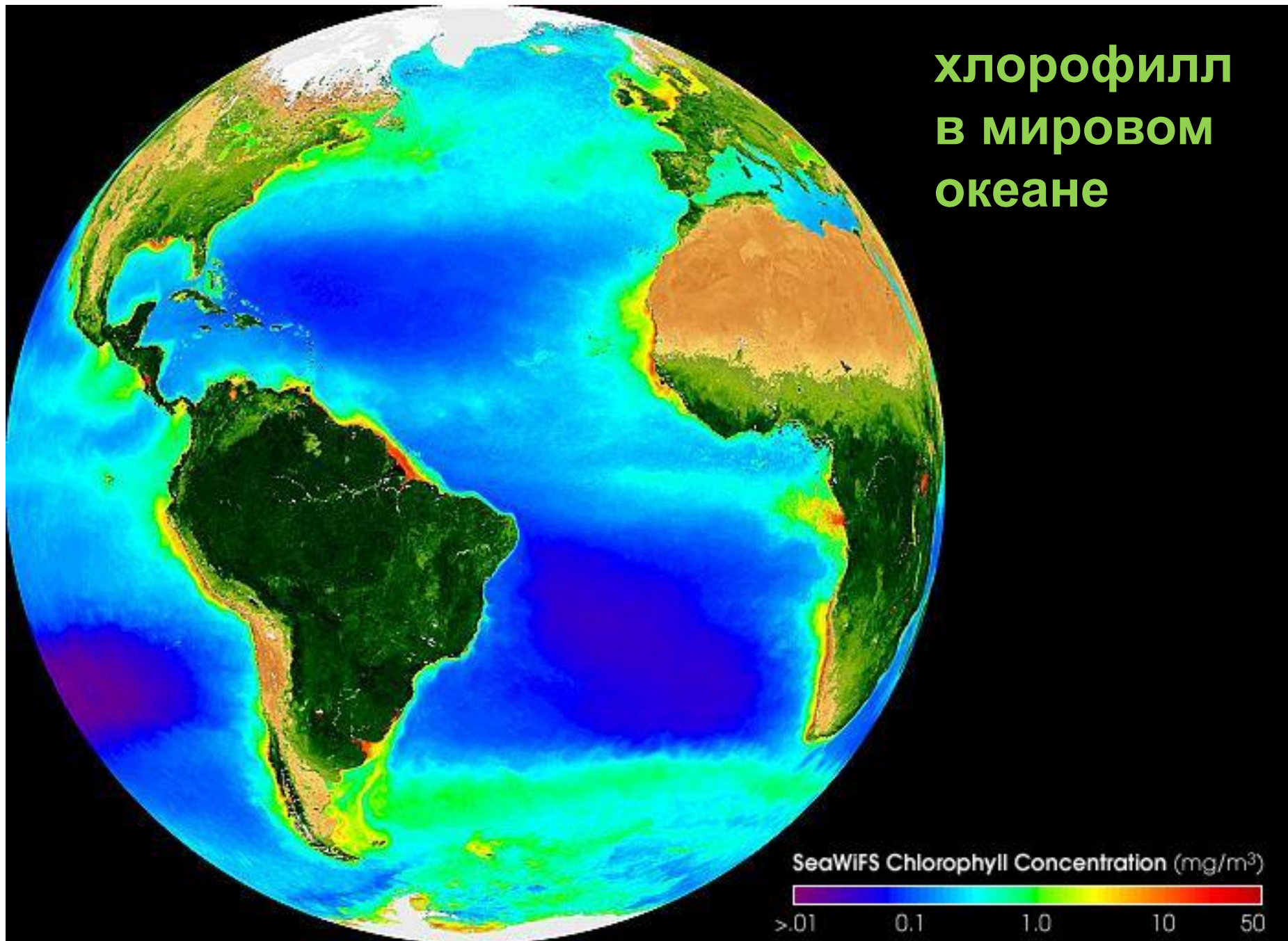
Физиология растений

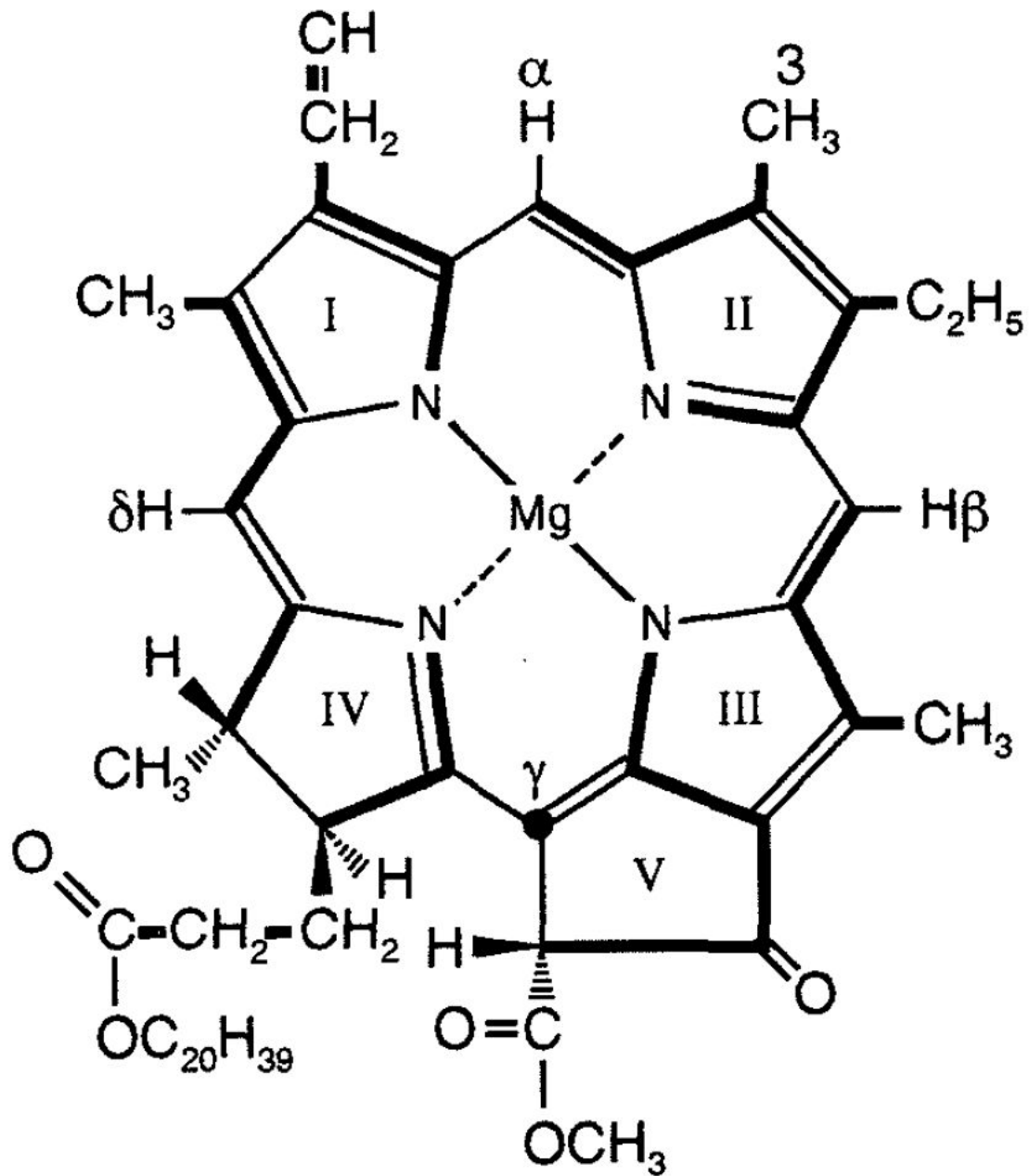


**Демидчик Вадим
Викторович**

(д.б.н., зав. каф. физиологии и
биохимии растений)

хлорофилл в мировом океане





Химическая структура хлорофилла а

БИОСИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ

Биосинтез хлорофилла - это многоступенчатый процесс, который делят на две фазы: темновую и световую.

В темноте происходит синтез **протохлорофиллида**, который отличается от хлорофилла отсутствием остатка фитола и двух атомов водорода.

Затем на свету протохлорофиллид присоединяет 2 атома водорода к 7-му и 8-му углеродным атомам и образует **хлорофиллид**.

К последнему присоединяется фитол, и он превращается в **хлорофилл** (фермент хлорофиллаза); эта реакция тоже идет в темноте.

Биосинтез хлорофилла, все ферменты которого локализованы в хлоропластах, подразделяется на следующие этапы:

глутаминовая кислота →
δ-Аминолевулиновая кислота (δ-АЛК) →
порфобилиноген →
уропорфириноген I и копропорфиноген III →
протопорфиноген IX →
протопорфирин IX →
Mg-протопорфирин IX →
метилловый эфир Mg-протопорфирина IX →
протохлорофиллид →
протохлорофиллид голохром →
хлорофиллид а голохром →
хлорофиллид а →
хлорофилл

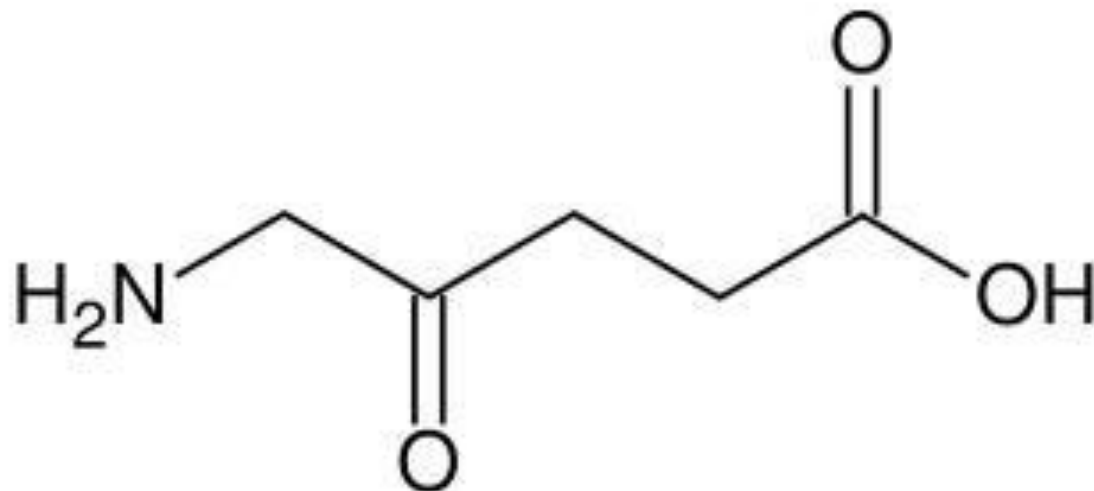
Биосинтез хлорофилла

1 стадия – синтез δ -аминолевулиновой кислоты.
субстратом служит глутаминовая кислота

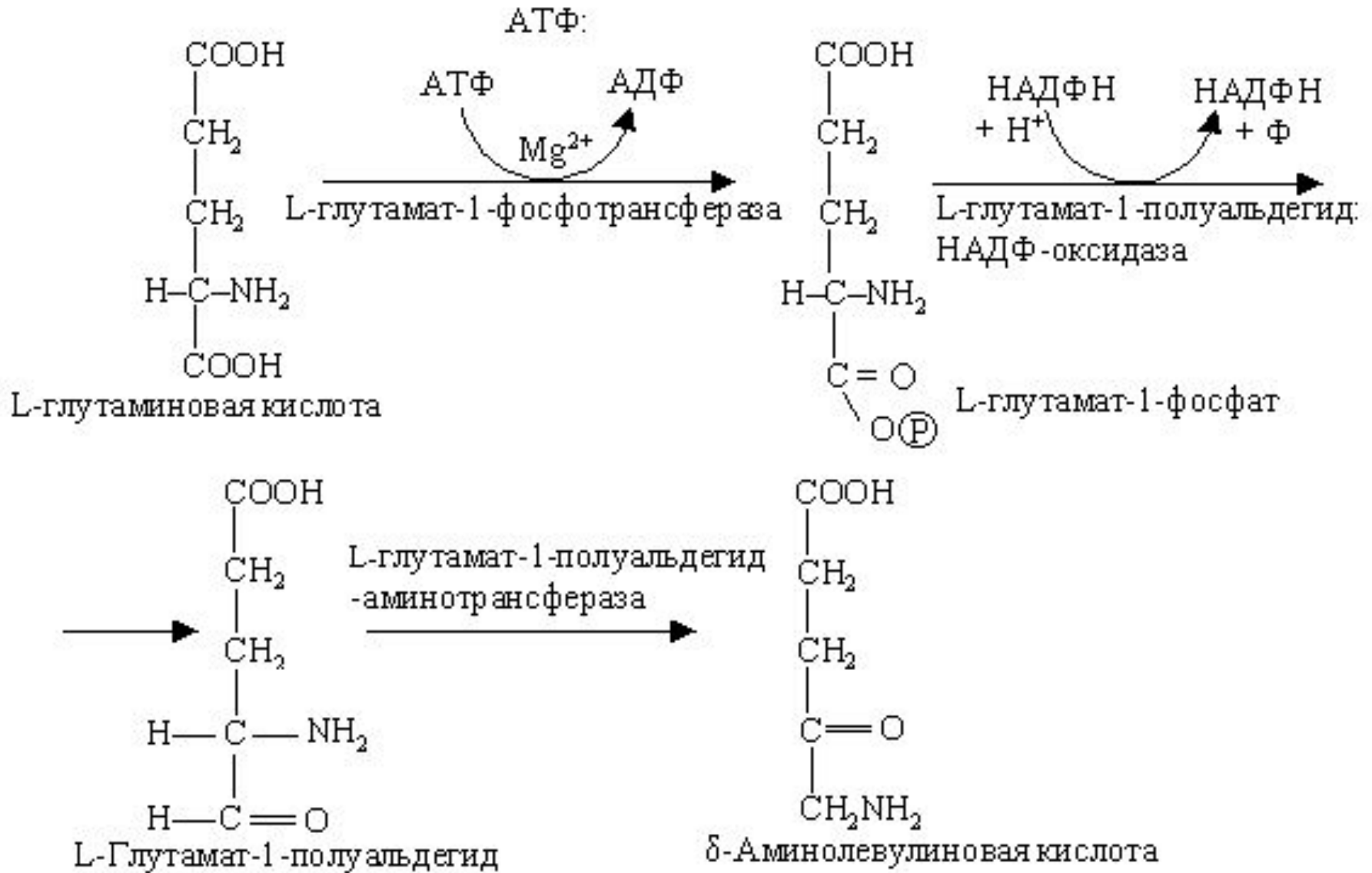
δ -аминолевулиновая кислота:

δ – читается «дельта»

Название согласно IUPAC:
5-амино-4-оксо-пентановая кислота



Синтез δ -аминолевулиновой кислоты из глутаминовой кислоты: классический путь – до уточнения

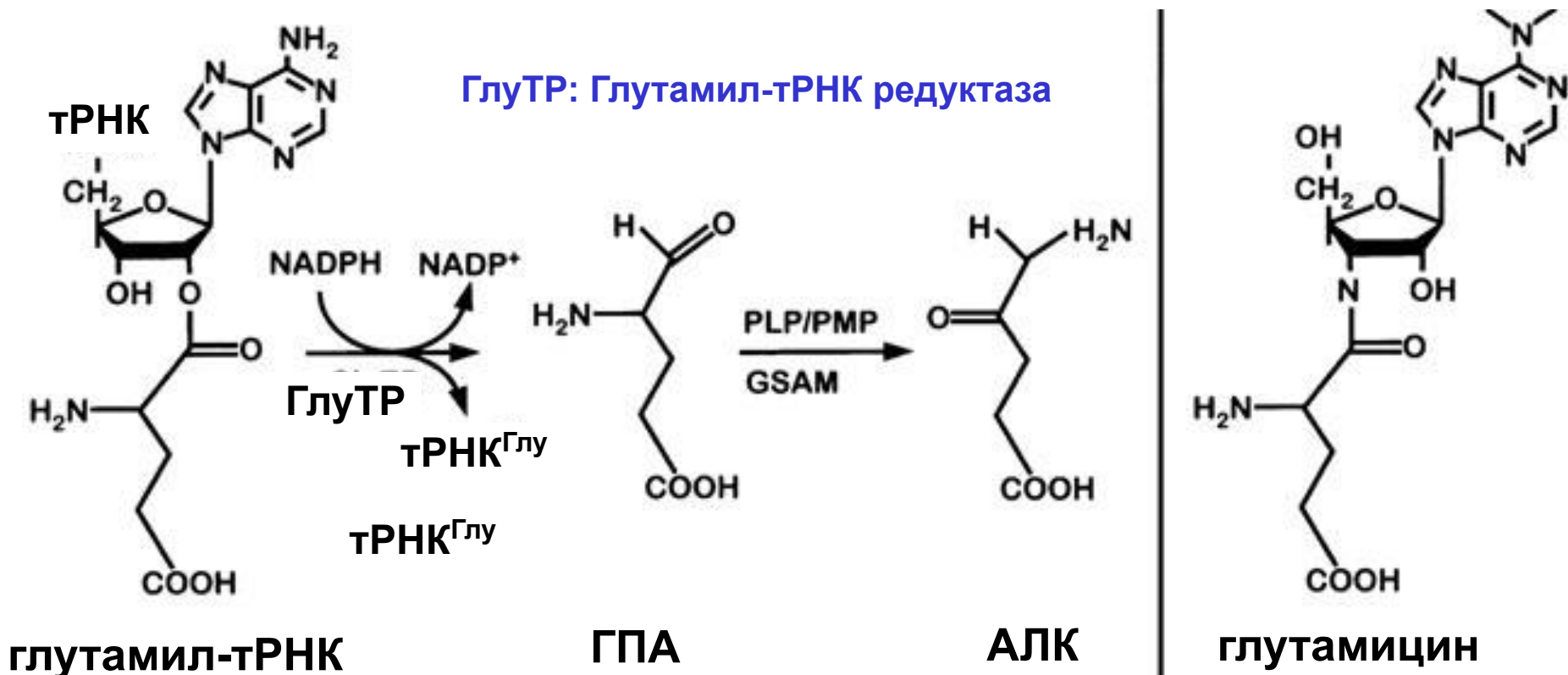


C_5 -путь (современная теория) – или тРНК-зависимый синтез

Реакция образования δ -аминолевулиновой кислоты (АЛК) из глутаминовой кислоты необычная и важная реакция. Почему?

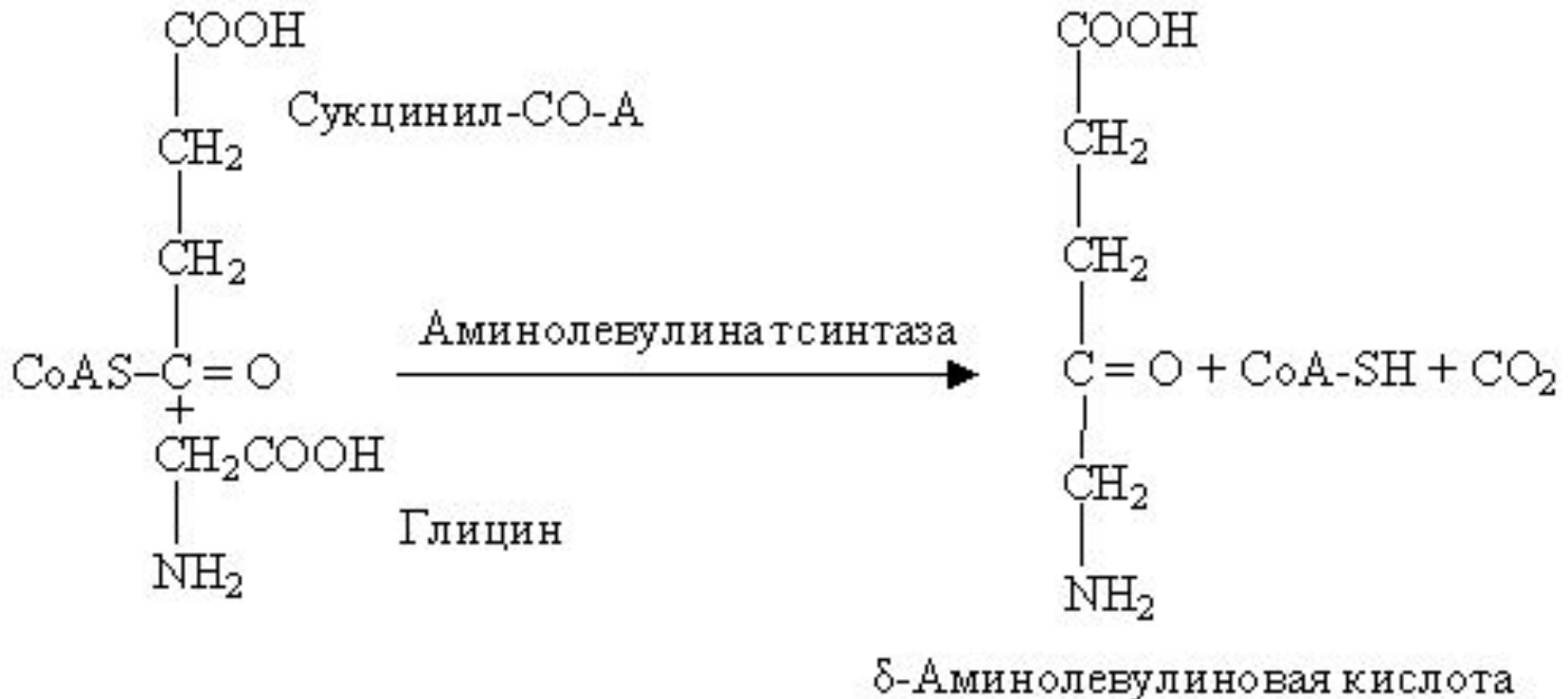
Потому что эта вовлекает транспортную РНК (тРНК), которая ковалентно связывает и транспортирует глутамат. Такой механизм доставки и активации субстрата используется для синтеза белка.

глутамат-1-полуальдегид (ГПА). ГПА-аминомутаза (аминотрансфераза) трансаминирует ГПА в АЛК Ингибитор Глутамицин – аналог глутамил-тРНК, который связывается с ГлутТР, не расщепляется и блокирует работу этого фермента



Показательно, что это выраженное разветвление путей биосинтеза гема у животных и высших растений происходит на ключевой стадии биосинтетического пути – образовании АЛК.

Синтез АЛК у животных:



Примечательно, что у растений в митохондриях гемы цитохромов синтезируются таким же путем, как и у животных!

Подробно про биосинтез хлорофилла:

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC160907/pdf/071039.pdf>

Синтез глутамат-1-полуальдегид-аминотрансферазы критически важен:



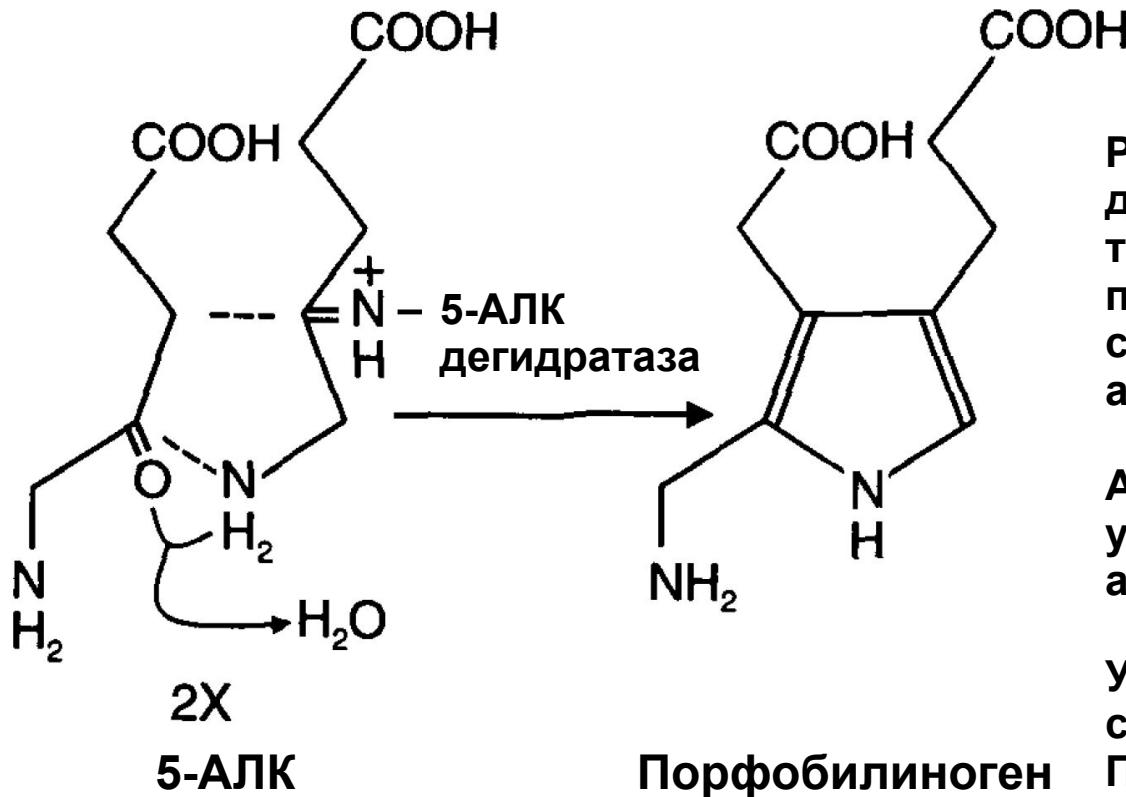
Figure 3. Tobacco Transformants Expressing a Glutamate 1-Semialdehyde Aminotransferase Antisense Gene.

The transformant at left has pale leaves, whereas in the transformant at center, chlorophyll formation is inhibited along the leaf veins. The plant at right is the untransformed control. From Höfgen et al. (1994) and used with permission of the National Academy of Sciences.

Вторая стадия – образование первичного пиррола:

две молекулы δ -АЛК \rightarrow порфобилиноген превращаются в присутствии фермента АЛК-дегидратазы.

Порфобилиноген – это первый предшественник металлопорфиринов, имеющий пиррольную природу.

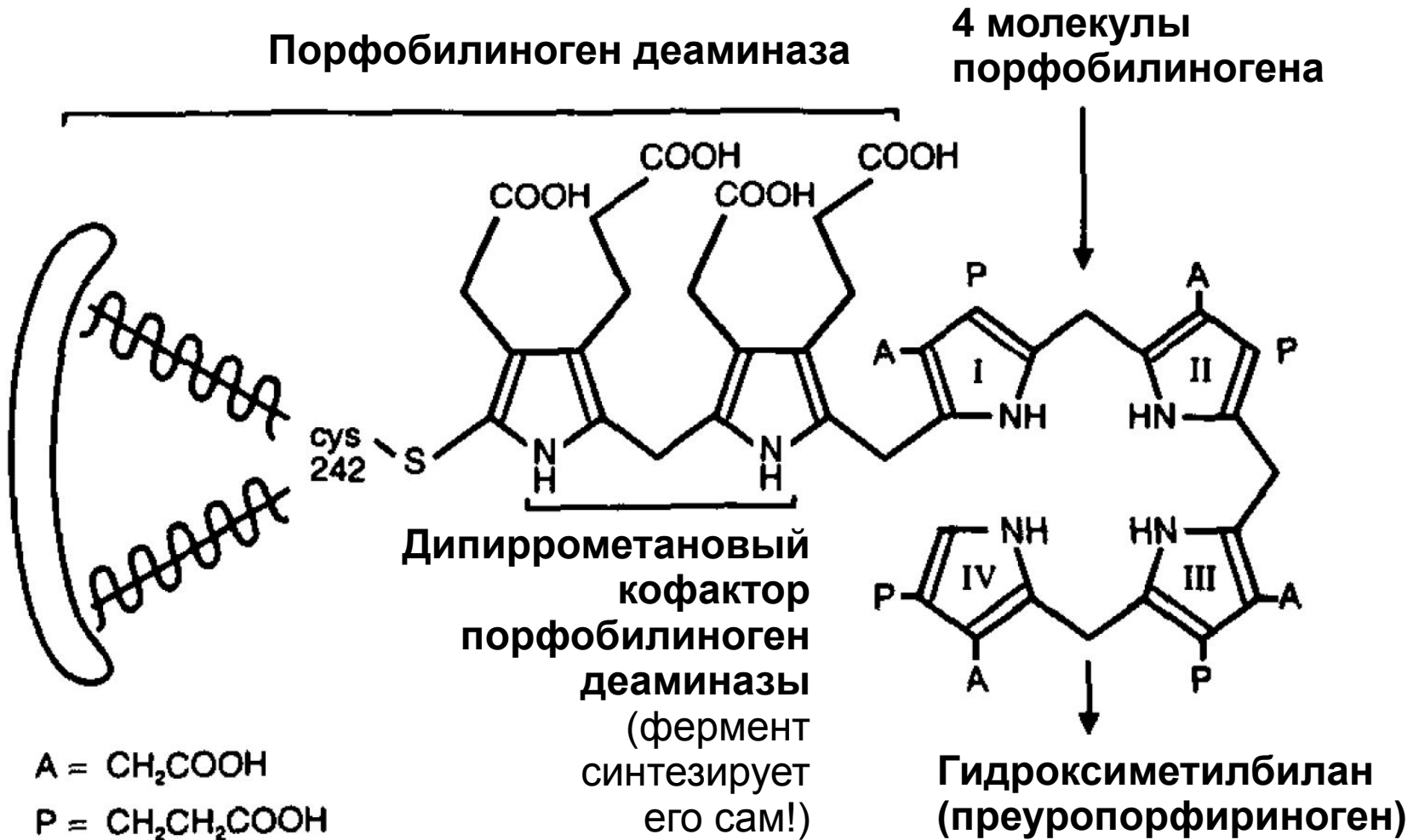


Растительная 5-АЛК дегидратаза также называемая порфобиллиноген синтазой активируется магнием

Аналогичный фермент у животных активируется цинком

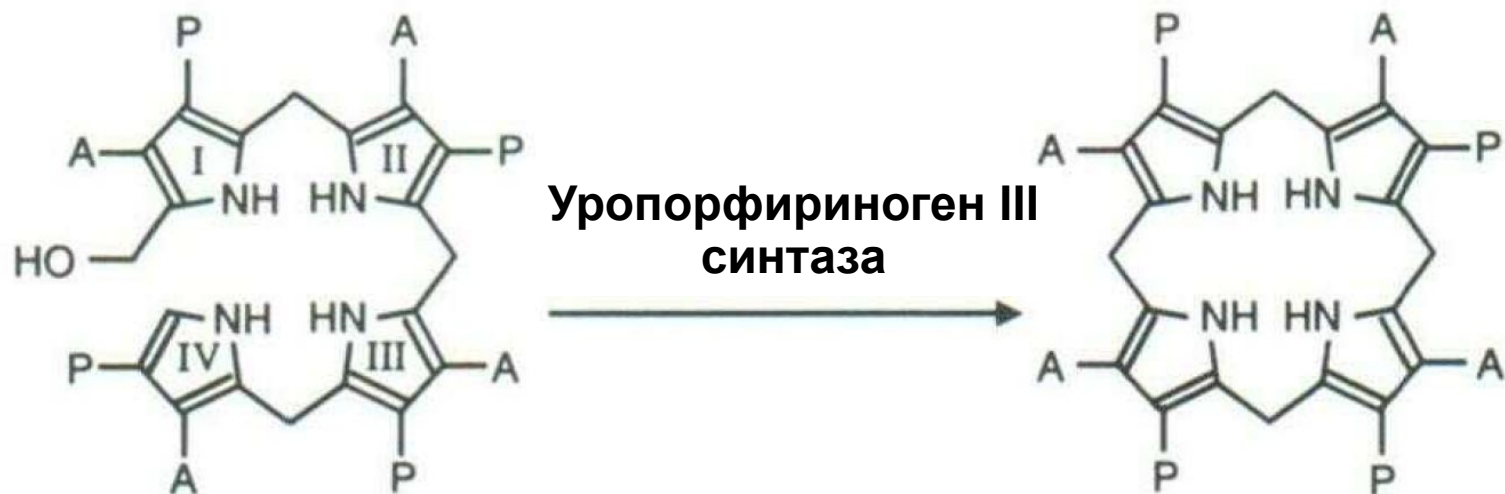
У фермента 2 сайта связывания субстрата. Почему?

Третья стадия – шесть реакций (обсудим не все) образования циклического тетрапиррола. Четыре молекулы порфобилиногена превращаются в уропорфириноген I, а затем III. Сначала идет «полимеризация» и образование тетрапиррольной цепочки:



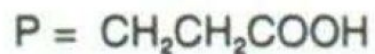
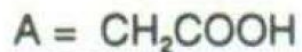
Третья стадия – продолжение:

уропорфириноген синтаза «закрывает» кольцо, изомеризуя (поворачивая вокруг своей оси) кольцо IV:

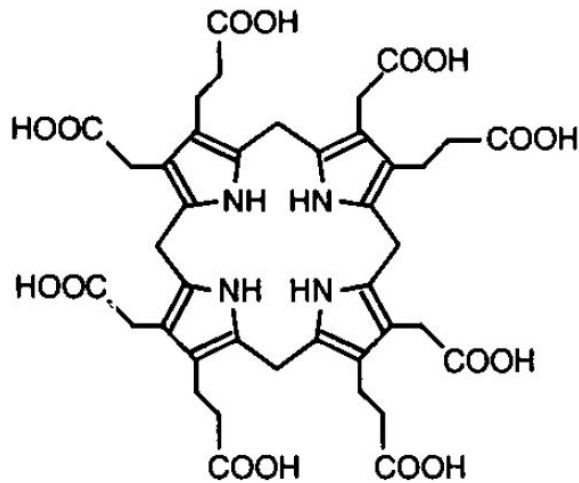


Гидроксиметилбилан
(преуропорфириноген)

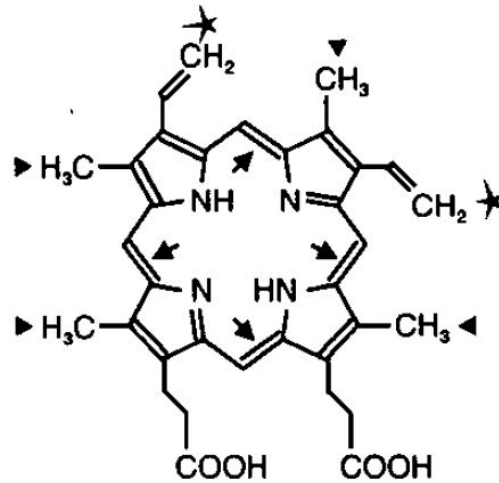
Уропорфириноген III



Стадии 4-5 – декарбоксилирование (удаляется 4 CO₂) и окисление



Уропорфириноген III



Протопорфирин IX

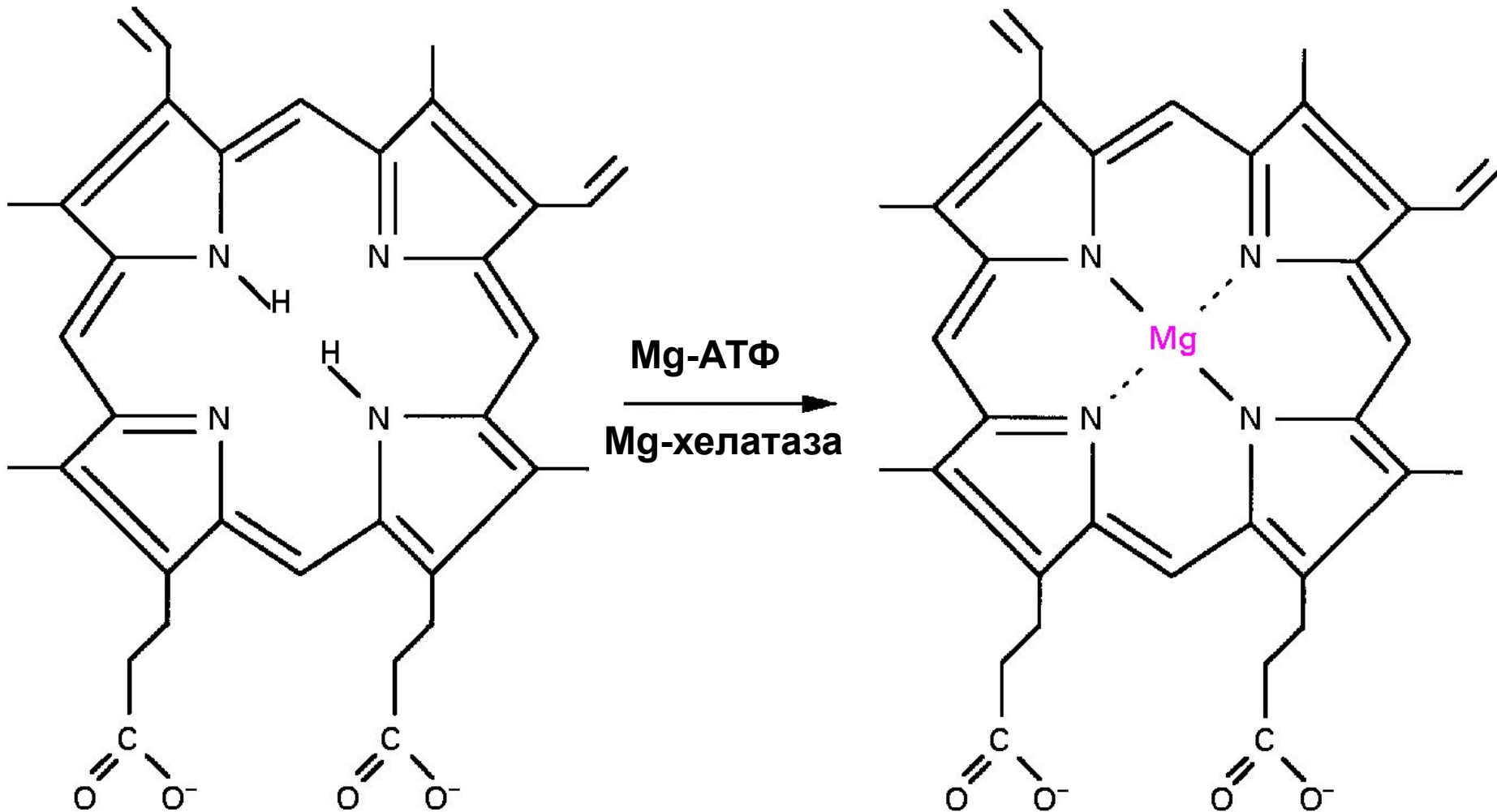


Оксидаза – одна для
копропорфириногена III
и протопорфириногена IX

она отличается от аналогичного
фермента у животных – мельче (36
кДа вместо 65 кДа у животных),
водорастворима и не имеет
флавинового кофактора

Стадия 6 – введение магния (Mg^{2+})

фермент Mg-хелатаза (относится к классу лигаз), ранее считавшийся сугубо бактериальным теперь обнаружен у растений



Протопорфирин IX

Mg-протопорфирин IX

Стадии 7-9 – реакции этерификации, образования фуранового цикла и восстановления винильной группы

Мg-протопорфирин IX

метил от
S-аденозил-L-
метионина ↓

Метил-
трансфераза

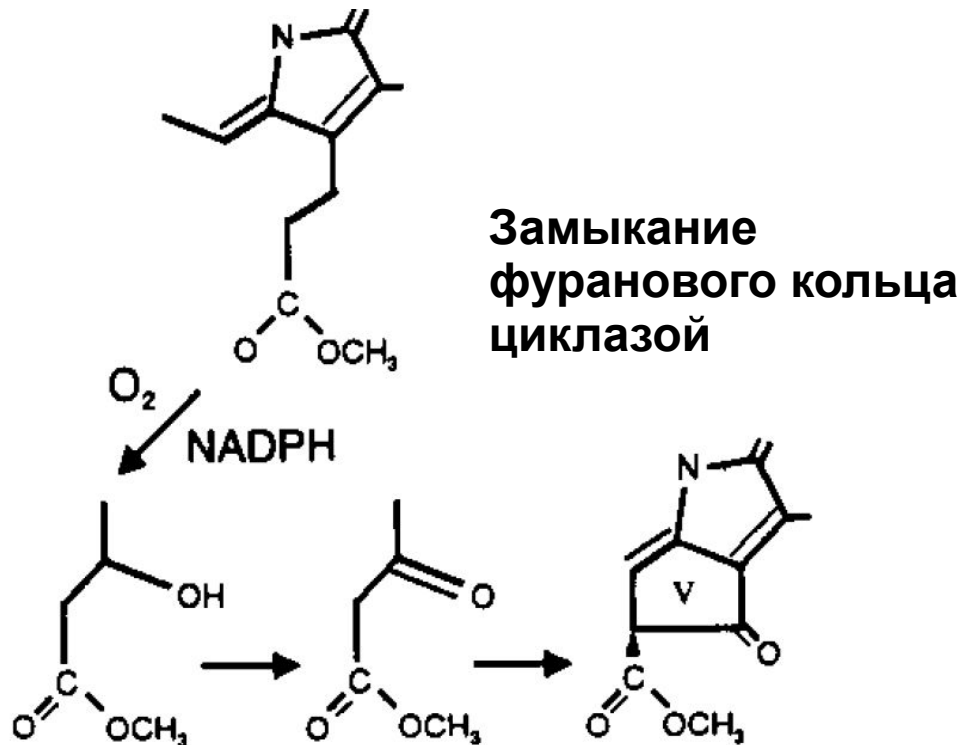
монометиловый эфир
Мg-протопорфирина

Циклаза

дивинилпротохлорофиллид

Винил-редуктаза (в 4 положении винильная группа ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)
восстанавливается до этильной группы (C_2H_5-),

протохлорофиллид (протохлорофиллид a)



Стадия 10 – в результате неферментативной индуцируемой светом реакции восстановления в кольце IV (добавляются два атома H) протохлорофиллид превращается в хлорофиллид.

Хлорофиллиды - это хлорофиллы, в молекуле которых нет боковой терпеноидной (фитольной) цепочки.

Стадия 11 – образование сложного эфира хлорофиллида с фитолом, которое происходит в липидной фазе хлоропластов, поскольку фитол не растворяется в воде, с участием фермента **хлорофиллазы**. Фитол – полиизопреновое соединение, синтезируется из ацетил-СоА через мевалоновую кислоту.

протохлорофиллид *a*



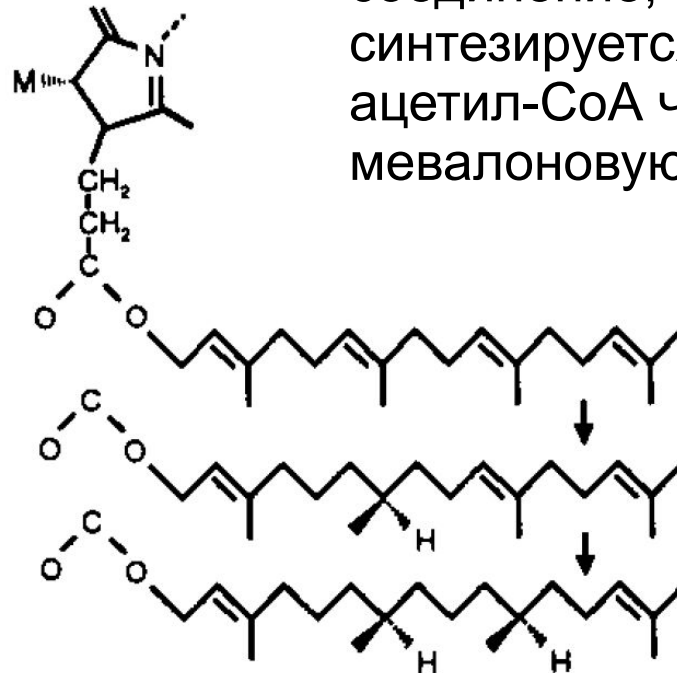
редуктаза

протохлорофиллид *a* +
фитилпирофосфат



Хлорофилл-
синтетаза

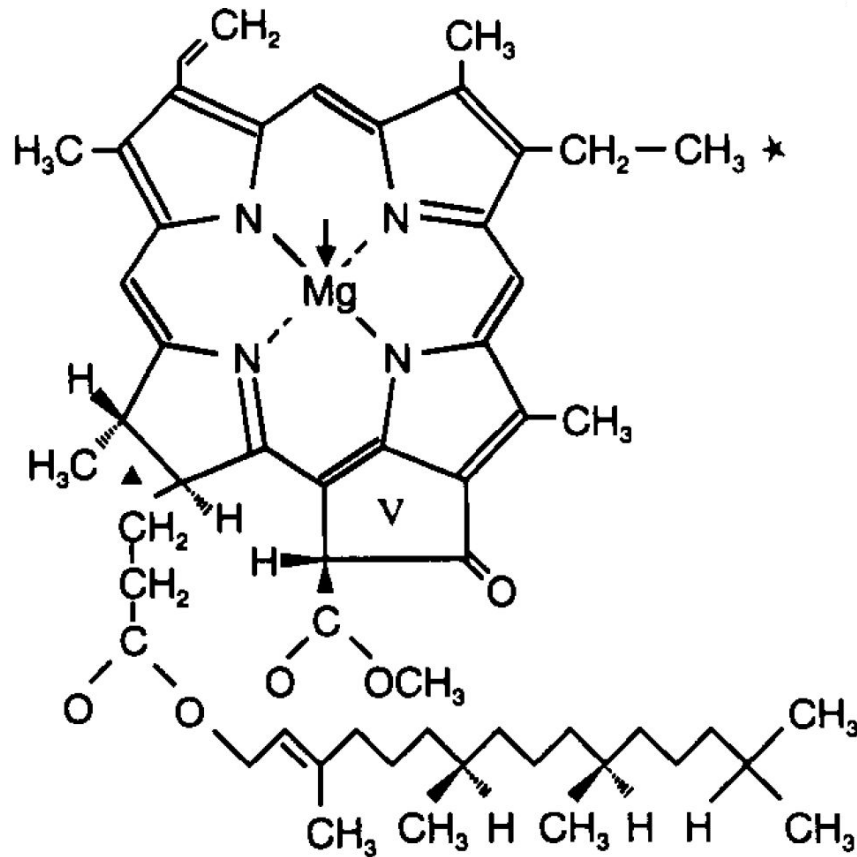
хлорофилл *a*



Фитол –
полиизопреновое
соединение,
синтезируется из
ацетил-СоА через
мевалоновую кислоту

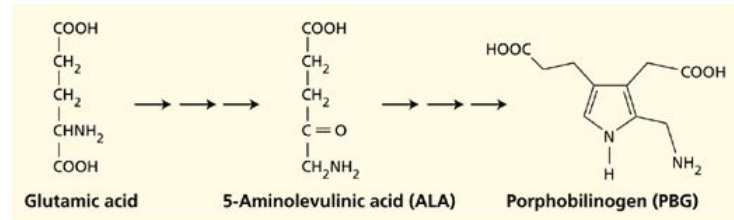
Стадия 11 – образование сложного эфира хлорофиллида с фитолом, которое происходит в липидной фазе хлоропластов, поскольку фитол не растворяется в воде, с участием фермента **хлорофиллазы**. Фитол – полиизопреновое соединение, синтезируется из ацетил-СоА через мевалоновую кислоту.

хлорофилл а

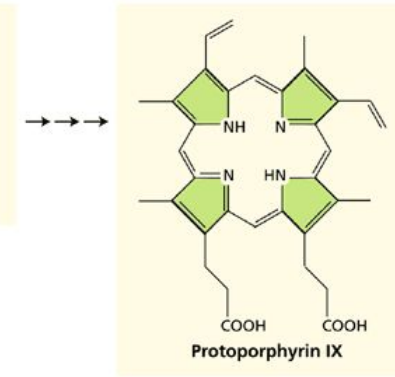


Упрощенные схемы

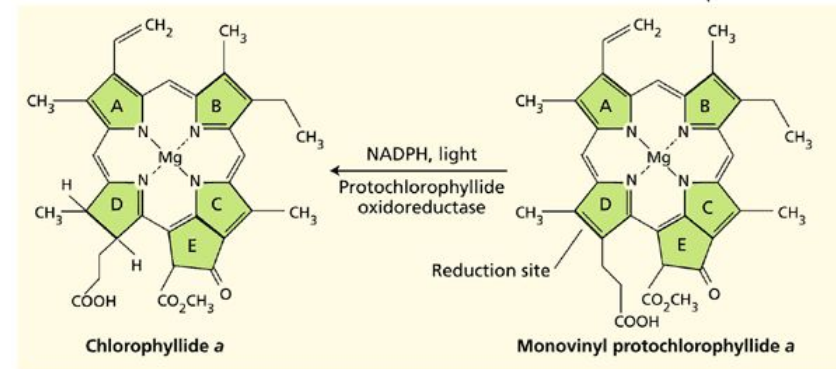
Phase I



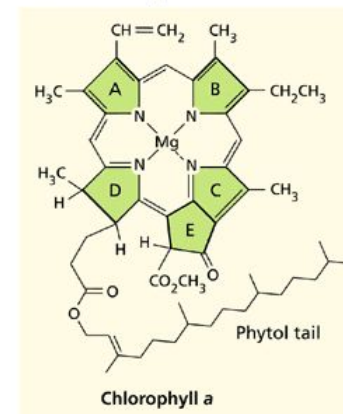
Phase II



Phase III



Phase IV



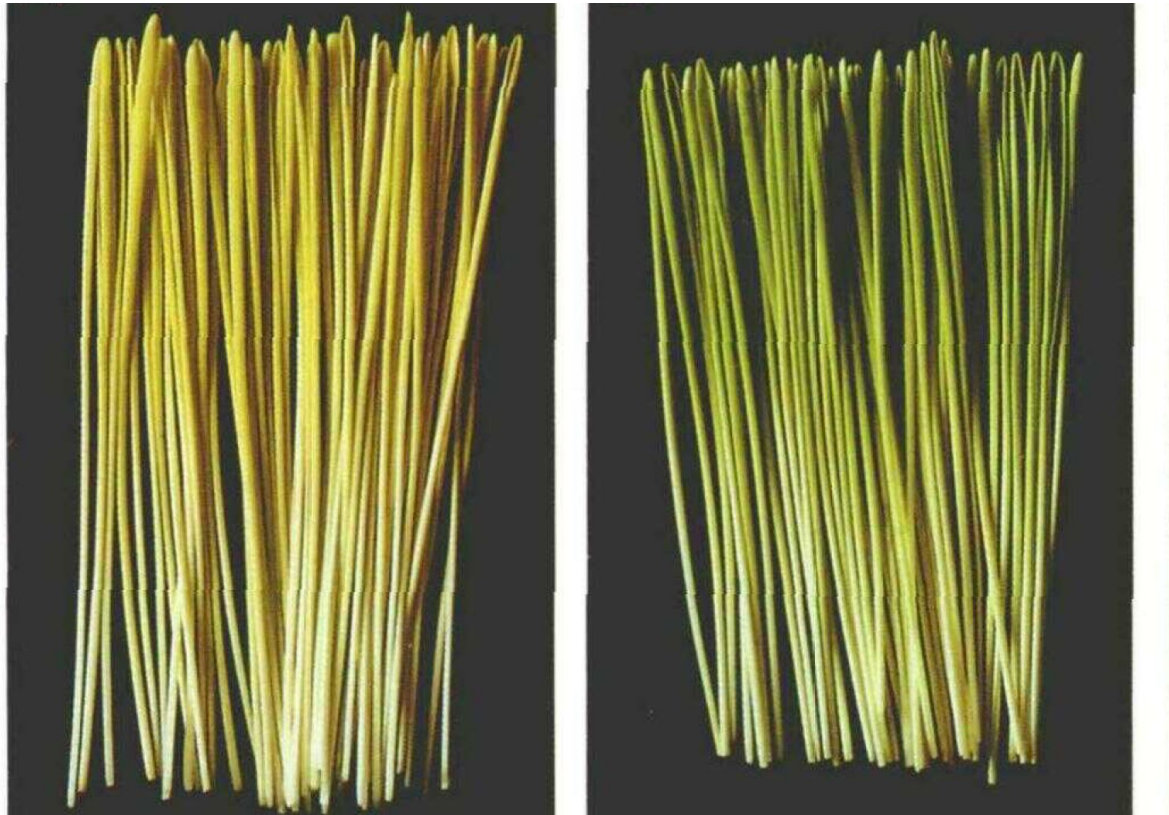
Хлорофилл *b* отличается от хлорофилла тем, что боковым заместителем при C_3 является группа ($-CHO$) вместо ($-CH_3$). Соотношение хлорофиллов *a/b* в пределах одного вида – величина довольно постоянная. Однако она заметно изменяется при стрессовых воздействиях.

Несмотря на большие усилия исследователей, пока не удалось детально выяснить, каким путем происходит биосинтез хлорофилла *b* (его окисление). Наиболее экспериментально-обоснованная точка зрения, что формильная группа хл *b* образуется в результате оксигеназной реакции, происходящей на метильной группе хл *a*. Кислород для этой реакции берется из воздуха.

Синтез хлорофилла зависит от генетических факторов. В результате генных мутаций появляются растения альбиносы, которые живут, пока имеют запасные вещества из семян. Пятнистость – результат отсутствия синтеза хлорофилла в некоторых частях листа, что также зависит от генов.

Содержание хлорофилла в листе колеблется очень мало. Это связано с тем, что старые молекулы пигмента непрерывно разрушаются и образуются новые. При этом один процесс уравнивает другой.

Этиолированные проростки содержат небольшое количество протохлорофиллида – белкового комплекса (голохром), и при кратковременном освещении в них происходит быстрое стехиометрическое восстановление протохлорофиллида до хлорофиллида, который затем медленно этирифицируется и преобразуется в хлорофилл а.



У большинства видов высших растений синтез хлорофилла происходит только на свету. Однако, есть виды, например *Pinophyta* (хвойные), могут синтезировать хлорофилл в темноте.

Способны к темновому синтезу хлорофилла и многие водоросли, например бурые и цианобактерии.

До конца не ясно, почему последняя стадия восстановления пигмента у этих организмов не зависит от освещения (света).

Показано, что развивающиеся семядоли хвойных синтезируют значительное количество хлорофилла в темноте только до момента отделения от макрогаметофита. Следовательно, неизвестный фактор из макрогаметофита стимулирует темновой биосинтез хлорофилла.



Биосинтез каротиноидов начинается с ацетил-СоА через мевалоновую кислоту, геранилгеранилпирофосфат до ликопина.

Ликопин ($C_{40}H_{56}$) является предшественником всех других каротиноидов.

Синтез идет в темноте, но ускоряется при действии света.

Ликопин имеет ациклическую структуру (отсутствие кольца с двух концов молекулы) и характерен для плодов томата.

Циклизация в концах (одного или двух) молекулы ликопина приводит к образованию разных колец (β - и ϵ -ионовых).

Так, образование двух β -ионовых колец (по обоим концам молекулы) приводит к образованию β -каротина.

<http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2002/pdf/7408x1409.pdf>

Последовательность превращения каротиноидов следующая:

**β -каротин (два β -иононовых кольца) \rightarrow
 α -каротин (одно β -, другое ϵ -иононовое) \rightarrow
лютеин (ϵ -иононовые кольца и OH-группа в кольце при C_3);**

β -каротин \rightarrow зеаксантин (2 кольца β -иононовые и группа OH в кольцах) \rightarrow виолаксантин (два β -иононовых кольца, кроме OH-групп появляются эпоксигруппы в каждом кольце).

Протекторная роль каротиноидов в светособирающих комплексах обусловлена их способностью взаимодействовать с активированными молекулами кислорода и хлорофилла.

В этом случае энергия возбуждения триплетного хлорофилла и синглетного кислорода резонансным путем передается на каротиноиды, а затем рассеивается в виде тепла.