



中国科学院研究生教学丛书

生物有机光化学

王乃兴 马金石 刘扬 著



科学出版社
www.sciencep.com

中国科学院研究生教学丛书

生物有机光化学

王乃兴 马金石 刘 扬 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书深入系统地论述了有机光化学与相关生物化学和生命科学的学科交叉方面的科学问题。系统地阐述了光合作用的最新进展,从辅酶 NAD(P)H 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸及其脱氢酶分子层面上探讨了光合作用中的重要基础科学问题,论述了视觉光化学的最新进展,对视杆细胞和视锥细胞以及视紫红质分子等方面的重要研究进展做了充分论述。本书对光敏化、光医学、紫外光的效应和臭氧光化学、生物发光与生命光化学等重要科学问题做了详尽的论述;对花朵的光化学现象、微生物与光化学、游离基与光化学等新问题的论述能够引起读者的广泛兴趣。

本书可作为从事有机化学、光化学、药物化学、植物化学、天然产物化学、生物化学、石油化学、化学工业、材料化学、生命科学等方面的科技人员和高等院校相关专业师生的参考书,也可以作为有机化学、光化学、生命科学等专业的本科生和研究生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

生物有机光化学/王乃兴,马金石,刘扬著. —北京:科学出版社,2008
(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 978-7-03-021340-2

I. 生… II. ①王…②马…③刘… III. 生物化学:有机化学:光化学
IV. Q5 O644.19

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 031868 号

责任编辑:夏 梁 吴伶伶 / 责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:福瑞来书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 5 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 5 月第一次印刷 印张:16 1/4 插页:4

印数:1—2 000 字数:314 000

定价:55.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(双青))

前 言

《圣经》在开头的创世纪篇前面说：要有光，就有了光。

万物生长靠太阳，阳光创造着这个世界上最大的自然财富。叶绿素这个浩瀚无边的微观绿色工厂为人类提供了生存所必需的食物、木材、棉花、蔬菜、……奔腾的江河靠阳光使水蒸发而导致雨雪，风力来自阳光对不同地貌照射引起的不同凉热所导致的空气运动；目前人类利用的能源如石油、煤炭、天然气和正在研究的“可燃冰”都是远古动物活动和植物光合作用储藏下来的太阳能。阳光抚育着生命，凝结着能量。1961年和1988年的诺贝尔化学奖先后授予了研究光合作用的科学家。人们在揭示光合作用的奥妙方面取得了很大的成就，但是，从分子层面选择某一个侧面，如辅酶 NAD(P)H nicotinamide adenine dinucleotide phosphate hydride，烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸分子在光合作用中的若干科学问题、光合反应过程中一系列复杂的酶催化反应机理等，还有待于进一步理解光合作用并需研究很多课题。特别是通过对光合作用的研究来提高光合效率，提高作物产量，进一步提高植物对二氧化碳的吸收和增加大气圈中氧的含量，对于经济发展和应对当前突出的气候变化有非常重要的意义。目前，人们已经开始探索气候变化对光合作用中植物碳吸收的影响。

视觉是动物最基本的生命活动过程。人的眼睛为什么能够看到光赋予大自然的绚丽多彩的千姿百态？其中的科学问题是非常复杂的，涉及分子的信号转导和电脉冲，生物大分子的复杂的立体结构变化，光能诱导的一系列功能物质如视黄醛等分子的构型、构象变化所导致的能量的传输。本书在作者多年的积累和文献调研的基础上做了深入浅出的论述。

生物有机光化学是研究生物体或生物吸收光能以后开始的一系列分子过程，直到能观察到各种生物学的反应为止。它属于光生物学（photobiology）的范畴，是在分子水平上研究光生物过程。

本书对光敏化作用，即在有氧、光和敏化剂同时参与下的化学或生物化学变化做了阐述；对光敏化作用在医学上的应用，即光动力治疗对病灶的特殊治疗方法进行了论述；阐述了某些生物体发光现象的有机化学本质。

本书描述了植物向光性的化学本质问题，论述了光特别是紫外光对生物的作用，阐述了臭氧洞的成因以及光对人类健康的重要意义。

本书参阅了大量最新研究资料和相关文献，具有很强的科学性和新颖性。本书是在几项国家自然科学基金、中国科学院“百人计划”等项目资助的基础上，把作者最新研究成果与国际上该领域的最新进展和动态相结合，集中了中国科学院三位

科学家的长期积累撰写而成,选题具有科学性、新颖性、普及性和趣味性。《生物有机光化学》的出版,可以说是中国学者对有机化学的一个小小的贡献,因为目前国内尚无这方面的专著。本书具有两个显著特点:一是把一些复杂生命现象中的化学问题通过光层面来加以深入论述;二是从辅酶 NAD(P)H 分子的一个侧面探讨了光合作用。

本书的前言、后记、第 1 章、第 3 章、第 6 章、第 7 章的 7.2.2 节、7.2.3 节、7.3 节由王乃兴研究员撰稿;第 2 章由刘扬研究员撰稿;第 4 章、第 5 章、第 8 章和第 7 章的 7.1 节和 7.2.1 节由马金石研究员撰稿。全书由王乃兴研究员统稿。

本书可作为从事有机化学、光化学、药物化学、植物化学、天然产物化学、生物化学、石油化学、化学工业、材料化学、生命科学等方面的科技人员和高等院校相关专业师生的参考书,也可以作为有机化学、光化学、生命科学等专业的本科生和研究生的教材。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
参考文献	5
第 2 章 光合作用的基本原理	7
2.1 引言	7
2.2 光系统的基本结构	7
2.2.1 光系统 II 蛋白复合物	8
2.2.2 光系统 I 蛋白复合物	8
2.2.3 细胞色素 b ₆ f 蛋白复合物	11
2.3 光合作用能量传递与电子传递	11
2.3.1 类囊体膜上光能的吸收与传递	11
2.3.2 光诱导电子转移	12
2.3.3 循环电子传递	14
2.4 ATP 合成光合磷酸化	15
2.5 光呼吸与光合放氧	16
2.5.1 光呼吸	16
2.5.2 放氧与水的裂解	18
2.6 CO ₂ 固定	19
2.7 光合作用的人工模拟	20
2.7.1 二元体系	20
2.7.2 三元的 C-P-Q 体系	20
2.7.3 三元的 C-P-P 体系	22
2.7.4 五元体系	24
2.7.5 超分子和自组装体系	25
参考文献	27
第 3 章 生物光化学与辅酶 NAD(P)H	29
3.1 光合作用中的 NAD(P)H	30
3.1.1 概念	30
3.1.2 NAD(P)H 及其模型分子研究	31
3.1.3 光合作用中 NAD(P)H 在还原过程中的生成	45
3.1.4 光系统中 NAD(P)H	46

3.1.5	CO ₂ 的转化和 C ₃ 、C ₄ 途径中的 NAD(P)H	48
3.1.6	NADP ⁺ 最终对水氧化的复杂酶催化过程探讨	50
3.2	其他光合作用及其模拟	53
3.2.1	海洋里的光合作用	53
3.2.2	细菌与光合作用	54
3.2.3	模拟光合作用制氢	55
3.3	光合作用中的 NAD(P)H 小结	56
	参考文献	58
第4章	光敏化作用	60
4.1	机理	60
4.2	敏化剂	61
4.3	氧和活性氧	62
4.3.1	氧	63
4.3.2	单重态氧 ¹ O ₂	64
4.3.3	超氧自由基	69
4.3.4	羟基自由基	71
4.3.5	过氧化氢	73
4.4	光敏剂引起的反应	73
4.5	光敏作用的生物化学	75
4.5.1	碳水化合物和醇类	75
4.5.2	类脂	76
4.5.3	氨基酸	76
4.5.4	蛋白	77
4.5.5	核酸碱基	77
4.5.6	核酸	78
4.5.7	其他生物分子	79
4.5.8	细胞和细胞器	79
4.6	日常生活中的光敏化现象	80
4.6.1	药物的光敏性	80
4.6.2	食物的光敏化现象	80
4.7	光活化农药	80
	参考文献	83
第5章	光医学	85
5.1	光动力治疗	85
5.1.1	光动力治疗的原理和要求	85
5.1.2	国际状况和在我国的发展	88

5.1.3	PDT 用光敏剂	91
5.1.4	用于 PDT 的其他光敏剂	115
5.2	小儿黄疸病和皮肤病的光疗	136
5.2.1	小儿黄疸病的光疗	136
5.2.2	皮肤病的光疗	141
5.3	生命科学中的荧光化学传感器	142
5.3.1	金属离子传感器	143
5.3.2	中性和阴离子的传感器	145
	参考文献	150
第 6 章	视觉光化学	153
6.1	基本问题	153
6.1.1	概念	153
6.1.2	视杆细胞和视锥细胞	155
6.1.3	视紫红质与视黄醛	156
6.2	视觉光化学研究进展	158
6.2.1	视觉中分子异构化与飞秒受激拉曼光谱	158
6.2.2	视觉光化学相关的晶体学	164
6.2.3	视色素光化学	169
	参考文献	174
第 7 章	生物发光与生命光化学	175
7.1	生物发光	175
7.1.1	生物发光的机理	177
7.1.2	几种典型的生物发光系统	177
7.1.3	研究生物发光的意义	186
7.2	生命体系与光化学	195
7.2.1	光受体蛋白	195
7.2.2	花朵的光化学现象	212
7.2.3	游离基与生物有机光化学	214
7.3	光与人类健康	217
7.3.1	光与细菌和病毒的作用	217
7.3.2	光消毒	219
	参考文献	221
第 8 章	紫外线的效应和臭氧光化学	223
8.1	紫外线的效应	223
8.1.1	紫外线对人的有益作用	223
8.1.2	核酸光化学	225

8.1.3	损伤 DNA 的修复	232
8.1.4	防晒	237
8.2	臭氧光化学	238
8.2.1	臭氧的作用	238
8.2.2	臭氧光化学	240
8.2.3	影响臭氧消耗的因素及对策	242
8.2.4	相应措施	245
	参考文献	247
	后记	249

图版

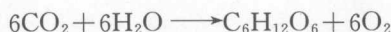
第1章 绪 论

生物有机光化学的研究具有重要的科学意义。它是研究生物体或生物吸收光能以后的一系列分子变化过程,是在分子水平上研究光生物过程,通常简称生物光化学(photobiochemistry or biological photochemistry)。一般来说,生物有机光化学涉及光合作用、视觉光化学、游离基光化学等内容。光合作用是生物光化学的核心内容,然而光合作用最本质的科学问题属于化学问题,只有从分子层面进一步搞清楚其中酶与辅酶参与的化学反应,才能接近自然界的本来面目。

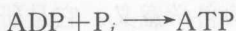
另外,从经济和社会发展的重大需求来看,世界面临着巨大的人口问题。由于人口问题导致的粮食危机对人类生存和发展有严重影响,全球范围内耕地面积的减少,说明了提高粮食和其他作物产量的紧迫性。

从生物光化学的角度来研究光合作用,特别是从酶与辅酶参与的化学反应切入,容易使研究工作深入,取得较大的突破。光合作用是维持地球上全部生命的最根本的反应。光合作用把光能转变为化学能,把无机物转变为有机物。光合作用是在叶绿体中完成的,叶绿体中分布着多种捕捉光能的色素,其中最主要的就是使植物呈现绿色的叶绿素。叶绿素是一种取代四吡咯化合物,其中四个氮原子络合了一个镁原子。叶绿素的另一个明显的特征是存在叶绿醇,它是一个疏水性很高的二十醇,它通过与叶绿素侧链上的羧基的酯化而与叶绿素键连。叶绿素 a 是吡咯环上一个位置被甲基取代,而叶绿素 b 则是这个位置被醛基取代,这就是叶绿素 a 与叶绿素 b 的不同之处。叶绿素 a 和叶绿素 b 吸收光的范围是不同的,叶绿素 a 为蓝绿色,在 460nm 没有明显的吸收,而叶绿素 b 为橄榄绿色,在 460nm 有极强的吸收,这两种叶绿素对太阳光的吸收有互补性。在波长范围 500~600nm 内叶绿素对光的吸收非常弱,但并不是所有的植物都是这样,蓝藻和红藻含有捕光丰富的色素,能够利用那些不被叶绿素强吸收的阳光。在每一个叶绿体中都有类囊体片堆积,类囊体片中形成类囊体膜,光反应就发生在这些物质上。叶绿素分子中的电子捕获光能,激发态的电子以电子传递链方式沿一系列受体流动,在这个发生在明处的光反应中,水分子被氧化成氧分子进入大气;同时,类囊体膜驱出的质子参与了 ATP 的形成,这里的关键是激发态的电子将 NADP^+ 还原为 NAD(P)H 、ATP 和 NAD(P)H 储藏的化学能用于光合作用的第二步中糖类的化学合成,这个发生在类囊体膜外部基质的暗处,因而光合作用的第二步也叫暗反应。来自大气中的 CO_2 与五碳糖结合,五碳糖来自三碳糖,这个过程不是简单的。驱使碳水化合物生物合成的能量就是 ATP 储藏的能量和 NAD(P)H 的还原能。

以前我们在《普通化学》教科书中所看到的描述光合作用的化学反应式如下:



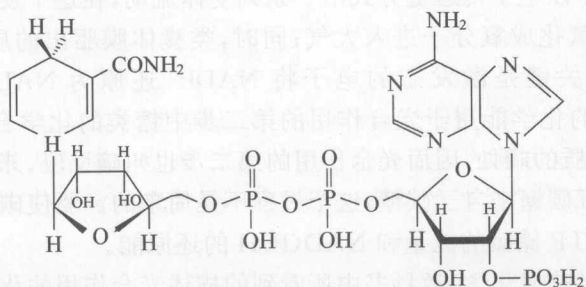
这个反应式只描述了复杂的光合作用过程的表象,未免有些太简化了。实际上,上式光合作用包括两个反应:①光反应;②暗反应。在光反应过程中,水被氧化成氧, NADP^+ 被还原为 NAD(P)H , ADP 生成 ATP :



光反应需要来自太阳的光能,反应在明处发生。这个反应分别由独特而又相关的光系统 I 和光系统 II 通过两部分完成。由光系统 I 完成的是把 NADP^+ 还原为 NAD(P)H ,把水氧化产生氧气是由光系统 II 完成的。这两个过程进行着氧化还原电子传递的极为复杂的作用。

暗反应发生在暗处,不直接使用太阳能,而是通过利用 ATP 储藏的能量和 NAD(P)H 的还原能来凝聚 CO_2 储藏碳水化合物(也叫糖类)。实际上,产物并非是葡萄糖,而是寡糖。

可见,在光合作用这个生物光化学的核心领域, NAD(P)H 始终起着极其重要的作用,光使 NADP^+ 得到被还原的能从而产生 NAD(P)H ,通过 ATP 提供的化学能,无机物 CO_2 被 NAD(P)H 还原最终生成碳水化合物。如果说碳水化合物是另一种凝结了的太阳能,那么, NAD(P)H 就是一个传递电子和能量的最关键的活性生物分子。可以说是 NAD(P)H 把太阳能传递到碳水化合物中并使其储藏起来。正是在光合作用的光反应中,光能造就了神奇的 NAD(P)H ,并使 ADP 生成 ATP ,也就激活了这个绿色工厂。在光合作用的第二步暗反应(暂不使用太阳能)中,光合反应中心以 NAD(P)H 的还原能(辅以 ATP 的化学能)来凝聚 CO_2 储藏碳水化合物。在光合作用的光反应中生成的 ATP 和 NAD(P)H ,用于把 CO_2 转化为己糖和其他有机化合物。光合作用中的暗反应,又叫 Calvin 循环,以 CO_2 与 1,5-二磷酸核酮糖反应生成两分子 3-磷酸甘油酯开始。3-磷酸甘油酯转化成 6-磷酸果糖和 6-磷酸葡萄糖这一步非常像葡糖异生,在叶绿体中 3-磷酸甘油醛脱氢酶专一于 NAD(P)H 而不是 NADH 。在整个光合作用中, NAD(P)H 始终起着电子传递的极其重要的作用,也是国际上复杂有机化学问题研究中最活跃的领域之一。 NAD(P)H 分子结构如下:



从生命科学与化学科学的交叉领域来研究光合作用中能量转换和物质变化,弄清楚光合作用中酶催化下辅酶 NAD(P)H 的复杂的化学过程,合成出稳定性高、仿真且更有利于学术研究的最新一代 NAD(P)H 系列模型分子,进而完成对天然 NAD(P)H 分子的全合成,并对 NAD(P)H 参与的相关重要酶催化化学反应进行模拟,研究理解这些复杂有机反应在酶催化和辅酶作用下的变化过程和机理。同时,从生命科学与化学科学的交叉的新研究方法与手段上,对光合作用中担当重大催化作用的脱氢酶进行深入研究,对光合作用中的重要反应进行模拟研究,有望为提高光合作用效率进而提高粮食产量做出贡献。另外,植物中许多至关重要的生长过程由光和赤霉素共同调控。赤霉素是一种刺激植物生长的激素。人们对这方面的分子作用基础还缺乏充分了解。

另外,生物光化学也包括视觉光化学,需要我们从生命科学和化学等交叉学科方面去深入探索。辅酶 NAD(P)H 的氧化态能够氧化维生素 A,得到与视蛋白结合的视黄醛,是动物视觉的重要物质之一。视觉光化学是个新颖而复杂的问题。首先光量子要有效地刺激细胞内受光物质,在视觉光化学中,维生素 A 的 11-顺式构型能吸收光,转变为能量低的全反式构型。视锥细胞中含有视紫蓝质、视紫质、视青质,是由一种维生素 A 醛及视蛋白等结合而成,是锥细胞感光功能的物质基础。与视蛋白结合的视黄醛要有一定的构型,只有 11-顺式的视黄醛才能与视蛋白结合,此种结合反应需要消耗能量并且只在暗处进行。能量因素是任何化学变化过程的基础,维生素 A 有多个顺反异构体。顺反异构变化是需要吸收光子的能量的,能量因素是生物能力学中的生物活性分子发生变化的基本因素。维生素 A 的氧化态是视黄醛,与赖氨酸的氨基形成质子化的 Schiff 碱,使光的吸收红移,视黄醛在体内由辅酶 NADP⁺氧化得到。目前,人们对嗜盐菌紫膜中发现的细菌视紫红质蛋白的结构和性能已经有了一些认识。进一步研究视黄醛等物质的立体空间构象和能量等方面的问题,深入研究视紫红质蛋白的结构和性能等关系,从物质的结构变化和信息传输等方面探索生物光化学在这方面的内容。这方面的研究对于揭示相关生命科学意义重大,而且对人类健康有实际意义。

人的眼睛为什么能够真实地反映光赋予大自然绚丽多彩的千姿百态?其中的科学问题是非常复杂的,涉及分子的信号转导和电脉冲,生物大分子的复杂的立体结构变化,光能诱导的一系列功能物质如视黄醛等分子的构型、构象变化所导致的能量的传输。飞秒受激拉曼光谱的研究对活化受体的视黄醛骨架几何变化的瞬间行为做了研究,通过化学键的伸缩振动,还有面外氢的振动特性揭示了视紫红质的 11-顺式到全反式的光致异构化过程等问题,但是拉曼光谱对问题的说明是很有限的。晶体学分析在这方面的应用展示了广阔前景,因为它能够从分子结构的变化上说明一些关键问题。晶体学的差值电子密度已经用来测定蛋白中氨基酸残基的排列次序等重要科学问题。但是,对视紫红质、红光视紫红质类物质需要在低温等特殊条件下进行晶体学分析。

光敏化作用也被称为敏化光氧化作用,主要是在有氧、光和敏化剂同时参与下的化学或生物化学变化,在生物学中叫光动力作用。最早有关光敏化作用的报道是用吡啶作光敏剂在光照下杀死草履虫,这个发现已经过了 100 年。1903 年, von Tappeiner 报道在有氧的条件下用曙红敏化使一些酶光照失活,他管这种作用叫“光动力”失活。Blum 在 1964 年首先使用“光动力作用”这个词,定义为需要氧的光敏化反应,在反应中氧被消耗。

小儿黄疸病的光疗可以说是光疗中最成功的例子之一。胆红素的过多积累是造成小儿黄疸病的直接原因。一些新生儿特别是早产儿由于肝功能不健全,胆红素的正常代谢受到阻碍,在循环系统中造成胆红素和它的葡萄糖醛酸酯的积累,就形成小儿黄疸病。由于胆红素的最高吸收在 450nm 左右,光疗使用的光源最好是在这个波长范围内的蓝光。自 20 世纪 50 年代后期发现照光可以有助于小儿黄疸病患者的康复以后,到 80 年代不仅在世界各国普及,并且搞清楚了其机理。到目前,对新生儿的黄疸病,采用光疗的办法仍然在全世界普遍采用。其操作简易,对于促使胆红素代谢,疗效非常显著。

光疗对许多皮肤病的疗效也是众所周知的。

中国古代就有借萤火虫苦读的劝学篇,儿童对萤火虫的兴趣也是普遍的。像萤火虫这种生物体的发光现象称为生物发光。实际上,生物发光的种类很多,植物界有细菌植物门的发光细菌和真菌植物门的发光蘑菇,动物界从原生动物到脊椎动物都有,脊椎动物中主要是鱼类。还有一些海洋生物体如虾、贝、藻等的身上寄生有发光细菌,因而这些生物体看上去在闪闪发光。

葵花等花朵的向光现象多少年来一直是人们感兴趣的现象,其本质仍是化学问题,而化学问题的核心是激素物质在发挥作用。只是在这些花茎中向光和背光处,激素的含量大不相同,从而刺激出其向光特性。植物激素在植物生命运动中发挥着极为重要的作用,激素作为一种重要的生物活性化学物质,在高等动物体内对高等动物的发育和繁衍等高级生命活动也发挥着巨大作用。但是由于激素物质的痕量性等限制,有机化学家对激素这种物质的认知目前还很有限。然而,激素在生命运动过程中触发的突然变化和某些令人惊异的现象,已经引起了科学家的极大兴趣。

微生物如病毒是一个由蛋白质保护性外壳包裹的一段 RNA 或 DNA,它的潜伏能力和生存能力是很强的。但是,控制病毒复制其 RNA 分子的聚合酶却是脆弱的,紫外线就可以破坏这种聚合酶。2006 年的诺贝尔化学奖授予了美国科学家科恩伯格,以表彰他在 RNA 聚合酶的研究中所做出的突出贡献。用紫外线来破坏病毒 RNA 聚合酶是一种简易和有效的方法。光与细菌的作用涉及化学发光,细菌的光合作用等问题。光合细菌能从阳光获得能量,这些细菌在光能下可以生长。这种细菌可能将被科学家用来利用碳水化合物发酵来制造酒精,以生物质替代矿石汽油燃料。

随着人们对健康的普遍关注和对环卫要求的不断提高,消毒已经成为人们生活中的基本需求。消毒就是彻底杀灭物体上所有的微生物(包括细菌的芽孢),也就是彻底地杀死致病型的细菌和病毒。医学意义上的灭菌是指杀灭或消除传播媒介上的病原微生物。二氧化钛在光的照射下,利用特定波长的光能产生的作用,使周围氧气及水分子激发成极具活性的 $\text{OH}\cdot$ 及 $\text{O}_2\cdot$ 自由离子基,具有较强的光氧化性能,能破坏细菌、病毒的蛋白质分子。光消毒简易经济,不失为一种好的消毒方法。

阳光辐射中的高频率紫外线部分,有 97%~99% 都可以被地球大气中的氧和臭氧吸收。但是,随着人类生产活动的过激行为,臭氧层已经遭到破坏。随着大量二氧化碳气体的排放,全球性的温室效应已经非常突出。在目前这种情况下,人们开始探索气候变化对光合作用中植物碳吸收的影响。

认识光合作用,让绿色植物吸收二氧化碳并放出新鲜氧气,同时制止因还原性物质的排放而导致的臭氧层破坏,扼制地球正在变暖的事实,是非常有意义的。

光赋予大自然绚丽多彩的千姿百态,更重要的是,生物的发育成长都离不开光。生物有机光化学在光合作用、视觉光化学、生物发光等领域的研究不断深入。另外,人们对光医学、生物钟(近昼夜节律)和光敏化作用等科学问题也产生了浓厚的兴趣。光对生物体的特殊效应如紫外线及可见光对生物组织的损伤和修复、光消毒与人类健康也引起了关注,特别是光与细菌和病毒作用的科学问题,引起了人们的极大兴趣。

通过生物有机光化学的研究,使生物体包括人类免受光损伤,并且积极利用环境中光的有益效应,不断发展一些用于生命科学研究的光化学新方法、新理论,积极发展医学上的光化学疗法,无疑具有重要意义。1952年,美国成立了光生物全国委员会,最后由该委员会在1972年负责组建了美洲光生物协会。1962年出版了国际性杂志 *Photochemistry and Photobiology*,此杂志在1973年成为光生物协会的正式出版物,是光化学和光生物学研究的权威性杂志。但在本书出版前还没有生物有机光化学专著。

希望读者,特别是青年读者,通过学习《生物有机光化学》,了解光在自然界中的奇妙和珍贵,明白万物生长靠太阳的道理,知道臭氧层对紫外线的作用,从而更加热爱自然,更加努力去保护我们的地球。

参 考 文 献

- [1] Wang N X, Zhao J. Synlett, 2007, 18:2785.
- [2] 王乃兴. 有机反应——多氮化物的反应及有关理论问题. 第二版. 北京:化学工业出版社, 2004, 256
- [3] 王乃兴, 赵嘉. 有机化学, 2006, 26(6): 775
- [4] 王乃兴. 有机化学, 2002, 22: 299

- [5] 王乃兴. 化学通报, 2003, 10: 705
- [6] Fukuzumi S, Fujii Y, Suenobu T. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 10191
- [7] Kühlbrandt W, Wang D N, Fujiyoshi Y. Nature, 1994, 367: 614
- [8] Limburg J, Vrettos J S, Crabtree R H et al. Science, 1999, 283: 1524
- [9] Palczewski K, Kumasaka T, Miyano M et al. Science, 2000, 289: 739
- [10] Luecke H, Schobert B, Lanyi J et al. Science, 1999, 286: 255
- [11] Gai F, Kasson K C, Cooper M J et al. Science, 1998, 279: 1886
- [12] Haiyu Wang, H Y Lin S, Allen et al. Science, 2007, 316: 747
- [13] Kukura P, McCamant D W, Yoon S et al. Science, 2005, 310: 1006
- [14] Nakamichi H, Okada T. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45: 4270

英文参考文献

- [1] Wang N X, Zhao J, Shen X. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 10191
- [2] 王乃兴, 赵俊, 沈晓霞. 化学通报, 2003, 10: 705
- [3] Fukuzumi S, Fujii Y, Suenobu T. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 10191
- [4] Kühlbrandt W, Wang D N, Fujiyoshi Y. Nature, 1994, 367: 614
- [5] Limburg J, Vrettos J S, Crabtree R H et al. Science, 1999, 283: 1524
- [6] Palczewski K, Kumasaka T, Miyano M et al. Science, 2000, 289: 739
- [7] Luecke H, Schobert B, Lanyi J et al. Science, 1999, 286: 255
- [8] Gai F, Kasson K C, Cooper M J et al. Science, 1998, 279: 1886
- [9] Haiyu Wang, H Y Lin S, Allen et al. Science, 2007, 316: 747
- [10] Kukura P, McCamant D W, Yoon S et al. Science, 2005, 310: 1006
- [11] Nakamichi H, Okada T. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45: 4270

第2章 光合作用的基本原理

2.1 引言

光合作用被称为“地球上最重要的化学反应”，是植物(包括低等光合细菌、藻类和高等植物)将光能转化为化学能的过程，它包括光反应和暗反应两个部分。人们对光合作用的研究大约已有150年的历史了。植物化合作用过程中，吸收空气中的二氧化碳和水，合成有机物，并放出氧气；为地球上的绝大部分生物提供食物、能源、氧气以及臭氧层保护，使得这些生物得以生存和繁衍^[1~4]。早在19世纪末，人们用光学显微镜观察植物叶片的解剖学结构就已发现，植物叶片的绿色色素都集中在细胞中的一些小颗粒上，这些小颗粒被称为叶绿体。直到1934年英国学者Hill将叶绿体从体内分离出来并在体外系统完成了光合作用的全过程以后，才正式确认叶绿体是进行光合作用的机构。用电子显微镜观察叶绿体的精细结构表明，叶绿体的内部可明显地划分为两个不同的区域：间质(stroma)和类囊体(thylakoid)。这种相态的分离与光合作用的能量转换密切相关，间质的电子密度较小，其内含有同化二氧化碳所需要的全部酶类，是合成光合产物——碳水化合物场所。此外，间质中还分布着很多亲铁颗粒、脱氧核糖核酸(DNA)纤丝和核糖体等。核糖体是进行蛋白质合成的部位，类囊体则是叶绿体中执行光能吸收与转化的场所。

类囊体膜也是一种膜系统，因此人们又称其为类囊体膜或光合膜^[4]。类囊体中的各种化学成分在膜内的分布并非是杂乱无章的，而是与蛋白质相结合，组成不同的超分子蛋白质复合体，主要包括光系统Ⅱ(PSⅡ)、光系统Ⅰ(PSⅠ)、细胞色素 b_6f 和ATP合酶四大类。类囊体的发育是一个色素、脂类化合物和蛋白质逐步组装成结构与功能单位的过程。其中75%左右的蛋白质或多肽是在细胞质的核糖体上合成的，而其余部分则是在质体核糖体上合成的。合成的蛋白质或多肽插入发育的类囊体中，与色素和脂类化合物组成各种稳定的色素-蛋白质复合体及其功能结构单位。这个过程受细胞核控制，并在光照下完成接受和传递光能的使命^[5]。

2.2 光系统的基本结构

光合作用过程中的光反应在叶绿体类囊体膜上的膜结合色素蛋白复合物中进行。所有的光合作用过程都起始于捕光天线复合物对光能的吸收。激发能在天线色素分子之间传递并最终传递到光系统Ⅱ(PSⅡ)和光系统Ⅰ(PSⅠ)反应中心色

素分子。反应中心色素分子再通过原初电荷分离将光能转化为化学能。原初电荷分离是通过处于激发态的反应中心色素分子失去一个电子,并将其传递给邻近的电子受体而实现的。在 PS II 和 PS I 中反应中心色素都是叶绿素 a,而电子受体则分别是去镁叶绿素和叶绿素 a。电荷分离通过随后发生在各个电子传递中间体之间的氧化还原反应而得以稳定。这些电子传递中间体中的一些结合在反应中心蛋白的氨基酸残基上,另一些本身就是氨基酸残基,如 PS II 中的酪氨酸和组氨酸。

PS II 的功能是在光能驱动下,将水氧化生成氧分子和质子,然后将电子传递给质体醌。还原后的质体醌离开 PS II 与细胞色素 b_6f 复合物反应。细胞色素 b_6f 复合物氧化质体醌后将电子通过质体蓝素传递给 PS I。

PS I 再在光能驱动下将电子传递到铁氧还蛋白,后者在酶催化下还原 NADP 生成 NAD(P)H。光合作用电子传递也将导致质子传递,在类囊体膜两侧形成质子梯度,从而通过 ATPase 生成 ATP。光反应的产物 ATP 和 NAD(P)H 被用于 Calvin 循环进行碳同化;氧分子则被直接释放到空气之中。

2.2.1 光系统 II 蛋白复合物

PS II 由外周捕光(天线)色素蛋白复合体(LHC II)、内周捕光(天线)色素蛋白复合体(CP43 和 CP47 等)、反应中心色素蛋白复合体(PS II-RC)和锰簇合物,以及外周蛋白 33 kDa、24 kDa 和 17 kDa 等组成。通常将去除 LHC II 的 PS II 剩余部分称为 PS II 核心复合物,而分离、纯化的 PS II-RC 仅由 D1 蛋白(32 kDa)、D2 蛋白(34 kDa)、细胞色素 b_{559} (Cyt b_{559})的 α 亚基及 β 亚基和 Psb I 基因产物 5 种蛋白质及其结合的叶绿素 a(Chl-a)、脱镁叶绿素(Pheo)和 β -类胡萝卜素(Car)组成。在 1 个 PS II-RC 中,只有 2 个叶绿素 a 分子具有光敏化性质,它们组成特殊的“分子对”,在光催化的原初光化学反应中起着原初电子供体的作用,而它的原初电子受体为脱镁叶绿素。由于这一特殊的叶绿素 a“分子对”在其氧化还原吸收差光谱的 680 nm 处有一明显的高峰,故称为 P_{680} 。关于放氧中心复合物的组成和结构还知之甚少,目前公认的是由 PS II 反应中心、PS II 内周天线 CP43 和 CP47 以及 33 kDa 外周蛋白组成,分子质量为 250~300kDa。图 2-1(见彩图)和图 2-2(见彩图)是喜温藻青菌(*Thermosynechococcus vulcanus*)分别在分辨率为 3.7 Å^[6]和 3.0 Å^[7]下解析获得的 PS II X 射线晶体结构。

2.2.2 光系统 I 蛋白复合物

与 PS II 相似,PS I 也是由捕光天线色素蛋白复合体(LHCI)和反应中心色素蛋白复合体(PS I-RC)组成,但是没有与放氧有关的锰簇合物和外周蛋白。PS I-RC 中叶绿素 a 组成特殊的“分子对”,在原初光化学反应中起着原初电子供体功能的是 P_{700} ,因为它的氧化还原吸收差光谱在 700 nm 处有最大吸收,故而得名。最新的分辨率为 3.4 Å 的 X 射线晶体结构解析^[8]表明,PS I 是一个不对称的结构单