第1卷 第1期
1983年，12月

应 用 化 学
Chinese Journal of Applied Chemistry

Vol.1, No.1
Dec. 1983

研究简报

分子氧对光合作用原初反应模拟体系中能量转移的影响

恽 勤　　阎作琨

（中国科学院长春应用化学研究所）

叶绿素吸收光能后，在光合作用能量传递的途径中，质醌被认为是原初光反应中叶绿素光能转换的原初受体[1]。因此研究能量转移的模拟光合作用原初反应体系，用醌类化合物做光激发叶绿素的电子受体，为研究电子传递途径、方式和可能的机理，受到了相当的重视[2]。在这类相当广泛的研究中，虽然提出了各说不一的机理，但其结果都得到了叶绿素阳离子（chl^+）和半醌阴离子（Q^-）自由基，肯定了光激发的叶绿素能量首先传递给醌的结论。其中1976年Tollin提出如下过程颇具代表性[3]：

$$chl + h\nu \longrightarrow chl^*$$

$$chl^* + Q \longrightarrow (chl^+ + Q^-) \xrightarrow{\text{快速}} chl^+ + Q^-$$

$$\downarrow \text{快速}$$

$$chl + Q$$

$$chl^+ + \text{溶剂} \longrightarrow chl + \text{溶剂自由基}$$

$$2Q^- \longrightarrow Q^* + H_2Q$$

1981年Maruyama等人用CIDNP方法观察到了（$chl^+ + Q^-$）对的形成[4]。

我们认为，这种模拟光合作用原初反应能量传递，当考虑有分子氧参加时，接受光能后的叶绿素，其能量的原初受体是氧，且由于氧的作用导致叶绿素的迅速而不可逆地破坏。

一、材料和方法

叶绿素 *a*(chl*a*)上海植物生理所提供。使用时通过蔗糖柱分离、提纯、干燥、配制成～$2\times10^{-4}M$的溶液。醌类化合物：*p*-苯醌，重结晶；四氯苯醌、蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1-氨基蒽醌、2-氨基蒽醌、菲醌均未重结晶。溶剂：乙醇，优级纯。四氯化碳，正己烷按常规方法再精制。光源：氦-氖激光器，波长6328Å，功率为35mW，上海光电研究所出品。ESR谱议为JES-P10B型，光源出口距样品腔10cm，用Cu^{2+}作ESR

讯号强度的相对标准。样品装入石英样品管内，体积约为0.2ml。绝氧条件为，盛有测试样品的石英样品管放在10^{-2}托真空系统中，反复在77°K下抽气，排除空气后，为真空样品管，封管测试。不同毫米汞柱高，表示含氧量的不同。另一种是排除空气后，充入不同毫米汞柱高的氮气或氦气，不同汞柱高表示氮气或氦气的含量，均以封管测试。

测试样品的配制、处理及测试均在室温下，于暗中进行。

二、结果与讨论

在真空条件下(～10^{-2}托)，我们用氦-氖激光(632gÅ)稳态光照叶绿素*a*-苯醌-乙醇样品，同时得到两组ESR讯号，其一为 $g=2.0046$，$a=2.37$G，强度比为1:4:6:4:1的五条谱线（图1），另一组为$g=2.0026$，$\Delta H_{PP}\simeq 7.5$G的宽谱线（图2）。前者为*p*-苯半醌阴离子自由基的ESR谱，后者为 chla^+ 的谱。在光照停止后 ESR 讯号随时间逐渐消失，表明了它们之间存在的可逆性。而不光照时，没有任何ESR讯号出现。这个结果与前人的实验结果是一致的[3,5]，尽管所用的光源波长不同。特别是 chla^+ 的ESR讯号与Borg等人[6]，用化学方法和Hales等人[7]，用闪光光解法得到的结果相一致。我们的实验证明了chla^+ 与*p*-苯半醌阴离子自由基在光照下是共存的。光照测试体系，是可测谱线的能量来源，chl*a*是光能的受体，接受光照后，呈激发态（图3），激发态的叶绿素*a*(chl*a**)把能量传递给苯醌，形成了*p*-苯半醌离子自由基(Q^-)和chla^+阳离子自由基。Tollin 提出该过程有溶剂的羟乙基自由基的参与[3][8]，我们的实验未能得到证实。

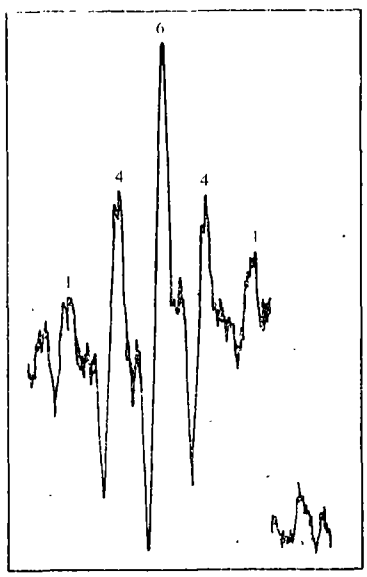


图1　在10^{-2}托的真空条件下，*p*-苯半醌阴离子自由基ESR谱。
测试条件：λ=6328Å光照，〔Q〕$=1.2\times10^{-2}M$
ESR：功率，10mw，调制0.63G，增益5×10^4响应时间0.38sec 纸速 60G/min

在有氧分子存在的情况下，*p*-苯半醌阴离子自由基产生的ESR讯号讯噪比下降，讯号强度显著降低，当完全裸露在空气介质里时，*p*-苯半醌阴离子自由基的讯号很难检测到。测试体系随含氧量的增加，*p*-苯半醌阴离子自由基讯号降低有近指数衰减的趋向（图4），同时伴随着叶绿素*a*不可逆地破坏（chl*a*在663nm处吸收变小）（图5）。在四氯苯醌，1-氯蒽醌，2-氯蒽醌，1-氨基蒽醌，2-氨基蒽醌，蒽醌，菲醌的叶绿素*a*乙醇体系中，均有类似的状况出现。如果在真空的测试样品中，分别充入严格纯化的氮气或氦气来代替被排除的空气，则半醌类阴离子自由基的ESR讯号不仅不降低强度，而且讯号强度显著提高。因此，我们认为，有分子氧存在时，叶绿素*a*在受到稳态光照后，其激发态能量不是首先传递给醌类，而是传递给了分子氧，使得分子氧（三重态 $^3O_2$）成为了单重态氧($^1O_2$)[9]。氧分子成了叶绿素*a*激发态的猝灭剂。而单重态氧使得叶绿素*a*迅速氧化破坏(chl a_{ox})。这样在空气介质中，其过程

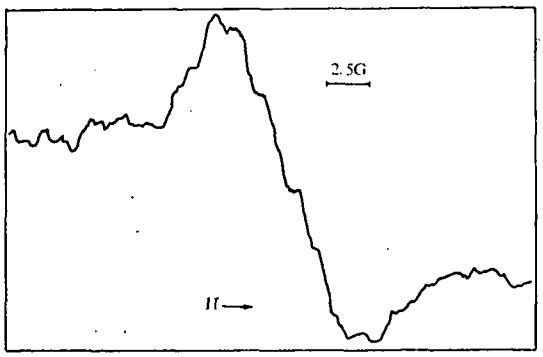


图2 叶绿素a阳离子自由基(chla^{+})ESR谱
测试条件：λ=6328Å 光照，〔chl$a$〕~$2\times10^{-4}M$
ESR：功率10mW，调制 5 G，增益5×10^{4}，
响应时间0.3sec 纸速60G/min

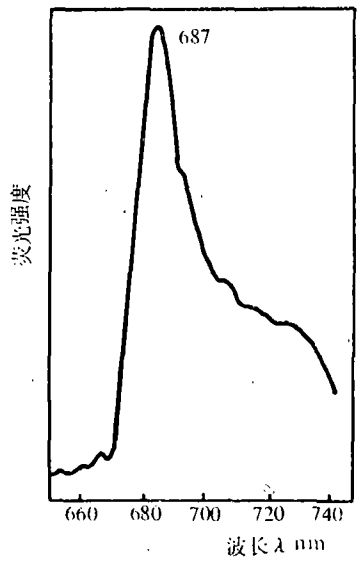


图3 叶绿素 a 在乙醇溶液中的发射光谱
激发波长6328Å 狭缝 1.75mm 〔chl$a$〕~
$7.5\times10^{-5}M$

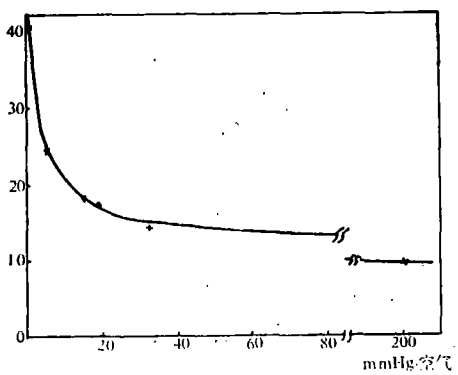


图4 P-苯半醌阴离子自由基*ESR*讯号与含氧量的关系曲线（以毫米汞柱高表示）

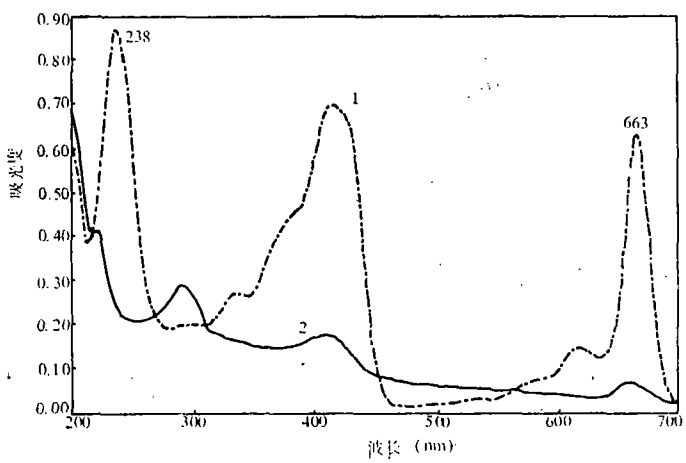


图5 Chla-P-苯醌-乙醇体系的吸收光谱图
1） 光照前
2） 光照后

为：

$$\text{chl}a \xrightarrow{h\nu} \text{chl}a^*$$

$$\text{chl}a^* \xrightarrow{^3O_2} \text{chl}a + {}^1O_2 \longrightarrow \text{chl}a^{o\,x}$$

$$\text{chl}a^* + Q \longrightarrow (\text{chl}a^+ + Q^-) \overset{\text{快速}}{\rightleftharpoons} \text{chl}a^+ + Q^-$$

$$(\text{chl}a^+ + Q^-) \xrightarrow{\text{快速}} \text{chl}a + Q$$

致谢：吉林大学理论化学研究所顺磁共振组及福州物质结构研究所顺磁共振组协助测试，深表谢意。

参 考 文 献

[1] N.I.Bishop, Proc.*Natl.Acad.Sci* U.S.A., 45, 1969(1959);D.Kohl and.P. Wood, *Plant.Physiol.*,44,1439(1969);J.Amez,*Biochem.Biophys.Acta*,301,35(1973).

[2] A.K.Chibisov, *Photochem.Photobiol.*,10,331(1969); H.Linschitz and J.Rennent, *Nature*(London), 169, 193(1952); K. Seifert and H. Witt, *Naturwissenschaften*, 55,222(1968); J.M.Kelly and G.Porter, Proc.*Roy.Soc.Ser.*A,319,359(1970).

[3] G.Tollin, *J.Phys.Chem.*,80,2274(1976).

[4] K.Maruyama, H.Furuta et al.,*Chem.Lett.*,6,709(1981).

[5] B.G.Segal, M.Kaplan and G.K.Fraenkel, *J.Chem.Phys.*,43,4191(1965).

[6] D.C.Borg, J.Fajer et al., Proc.*Natl,Acad.Sci.*U.S.A.. 67,813(1970).

[7] B.J.Hales and J.R.Bolton, *J.Am.Chem Soc.*,94,3314(1972).

[8] J.Harbour and G.Tollin,Proc.*Natl.Acad.Sci.*U.S.A.,69,2066(1972).

[9] 王翠英、恽勤、郭德良、甲醛衍生物光敏氧化反应的研究，待发表。

（收稿：1983年4月19日，修改稿：1983年6月18日）

THE EFFECT OF MOLECULAR OXYGEN ON THE PRIMARY REACTION OF PHOTOSYNTHESIS IN A SIMULATING SYSTEM

Yun Qin and Yan Zuokun

(Changchun Institute of Applied Chemistry,Academia Sinica)