探索萤火鱿发光的微观机理，揭示生物发光的奥秘

杨金龙

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

To Explore the Micromechanism of Firefly Squid and Reveal the Mystery of Bioluminescence

YANG Jin-Long

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

在科幻电影《阿凡达》中，潘多拉星球上美轮美奂的发光生物给观众留下了深刻的印象。导演卡梅隆的想象力无疑来自于地球上的生物发光(bioluminescence)现象。无论是诗句“银烛秋光冷画屏，轻罗小扇扑流萤”，还是世界各地的荧光海滩，都是普通大众所感受到的生物发光现象。

生物发光是活体生物通过化学反应产生可见光的现象，是一种特殊类型的化学发光。目前已发现多达17个门中700多个属的生物物种具有发射可见光的能力^{1,2}。虽然发光生物多种多样，其发光体系独立进化，但从分子水平而言，所有生物发光都产生于荧光素酶(luciferase)催化的荧光素(luciferin)分子和氧气分子的化学反应。除了荧光素、荧光素酶和氧气外，多数发光生物还需要其它一种或多种因素的参与，在条件合适的情况下经过多步复杂的化学反应才可以发光²。不同的发光生物具有不同结构的荧光素和荧光素酶，其它必须的因素和条件也相差迥异。由于生物发光化学过程极其复杂，绝大多数生物发光现象还处于被观察和粗浅了解的状态。尽管生物发光研究获得2008年度诺贝尔化学奖，尽管有几种生物发光已经被应用到快速分析食品污染、基因调控和体内成像¹，然而绝大多数生物发光的机制远未被搞清楚，特别是在分子和电子态水平的机理解释一直是困扰生物学家和化学家的难题。

理论化学对于机制的研究有着实验无法替代的优势。多尺度模拟方法的发展对复杂体系特别是生物体系的理论研究起到了推动作用。北京师

范大学刘亚军教授课题组是国际上最早开展生物发光理论计算和模拟的课题组之一。该课题组从2005年逐次开始研究萤火虫³⁻⁵、水母⁶、蕈枝螭⁷、细菌^{8,9}和海萤¹⁰的生物发光。目前已清晰地阐明了这几种生物发光的化学起源和机理。相关研究成果引起了国际同行的广泛关注，科技新闻网PhysOrg.com曾报道了他们的部分研究内容¹¹。最近该课题组首次对一种深海荧光鱿鱼(*Watasenia scintillans*, 俗称萤火鱿)的发光机制进行了理论研究。相关成果近期发表于*Journal of the American Chemical Society*杂志上¹²。对萤火鱿产生深蓝色光所经历的一系列化学反应，实验能给出的信息非常少。Tsuji曾基于有限的实验证据建议了萤火鱿发光过程的几个阶段¹³。这个缺乏实验证据和理论支持的粗略假设在产生光过程中的两个最关键步骤更是模糊不清。这两个关键步骤是荧光素分子的氧化反应和生成发光体的反应。通过可靠的量子化学计算、经典分子动力学模拟和非绝热分子动力学模拟，基于能量学、电子转移过程和电子结构等分析，理论研究提供了这两个关键反应的细节，指出荧光素分子氧化反应由单电子转移(SET)机理诱发，而发光体的生成是通过渐进可逆电荷转移诱导的荧光机理。该项理论研究的意义不仅仅在于推动了对萤火鱿生物发光的理解，所得的认知可以推广到多种生物发光体系。因为萤火鱿荧光素分子的核心结构，咪唑并吡嗪(imidazopyrazinone)是8个门类发光生物荧光素分子的核心结构¹⁴。

References

- (1) Wilson, T.; Hastings, J. W. *Bioluminescence: Living Lights, Lights for Living*, Harvard University Press, 2013.
- (2) Shimomura, O. *Bioluminescence: Chemical Principles and Methods*, Revised version, World Scientific Publishing Co., 2012.
- (3) Liu, F. Y.; Liu, Y. J.; De Vico, L.; Lindh, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6181. doi: 10.1021/ja808511t
- (4) Navizet, I.; Liu, Y. J.; Ferré, N.; Xiao, H. Y.; Fang, W. H.; Lindh, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 706. doi: 10.1021/ja908051h
- (5) Yue, L.; Liu, Y. J.; Fang, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11632. doi: 10.1021/ja302979t
- (6) Chen, S. F.; Ferré, N.; Liu, Y. J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8466. doi: 10.1002/chem.201300678
- (7) Chen, S. F.; Navizet, I.; Lindh, R.; Liu, Y. J.; Ferré, N. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 2896. doi: 10.1021/jp412198w
- (8) Hou, C.; Liu, Y. J.; Ferré, N.; Fang, W. H. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7979. doi: 10.1002/chem.201400253
- (9) Luo, Y. L.; Liu, Y. J. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16243. doi: 10.1002/chem.201603314
- (10) Ding, B. W.; Naumov, P.; Liu, Y. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 591. doi: 10.1021/ct5009203
- (11) <http://www.physorg.com/news182078718.html>
- (12) Ding, B. W.; Liu, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1106. doi: 10.1021/jacs.6b09119
- (13) Tsuji, F. I. *Biochim. Biophys. Acta, Biomembranes* **2002**, *1564*, 189. doi: 10.1016/S0005-2736(02)00447-9
- (14) Widder, E. A. *Science* **2010**, *328*, 704. doi: 10.1126/science.1174269