

研究種目：特定領域研究  
研究期間：2007～2011  
課題番号：19056002  
研究課題名（和文）分子クラスターから細胞に至る分子認識系の光励起ダイナミクスと素過程  
解明  
研究課題名（英文）Elementary process of molecular recognition from clusters to cell

#### 研究代表者

藤井正明 (FUJII MASAOKI)  
東京工業大学・資源化学研究所・教授  
研究者番号：60181319

研究代表者の専門分野：分子分光学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：生体関連分子、レーザー分光、レーザー蒸発法、超音速ジェット、液体噴霧法、質量分析、発光分析

#### 1. 研究計画の概要

本研究では、第1にレーザー蒸発法、及び種々の液体噴霧法の開発を行う。これにより、生体内における分子認識系の機能部位を気相中に取り出し、種々のレーザー分光法を適用することで、選択的水素結合錯合体形成・解離過程における構造変化や、さらには光励起に伴う、化学反応、構造変化、緩和過程を明らかにする。解析には理論化学計算を併用する。また、気相中で測定した結果が溶媒分子の存在する実環境下に適用できるのかを検証するために、溶液中での測定（過渡蛍光検出赤外分光・赤外超解像顕微鏡法を適用）も同時に行う。実験結果は気相の結果と比較・検討を行い、分子認識メカニズムを包括的に解明する。最終的には、顕微鏡法を適用し研究対象を細胞まで広げる。

#### 2. 研究の進捗状況

2007、2008年度にわたって難揮発性物質の新規気化法としてレーザー蒸発法と液体噴霧法を組み込むことが可能な超音速ジェットチャンバーと高感度イオン補修電極を有する質量分析装置の設計、製作及びその改良を進めた。平行して気化法の改良を進め、レーザー蒸発法ではマトリックス材、照射レーザー波長、試料移動機構などの改良を行なうことで信号強度の増大と安定化を達成した。これらに加えて高繰返し型のチタンサファイア再生増幅器システムを導入し、液相中での過渡吸収分光や過渡蛍光検出赤外分光測定に最適化した装置を構築した。これらの測定手法、装置の開発によって気相、液相の実

験を平行して行なえる体制を確立した。装置構築と平行して2008年度から新規気化法を利用した超音速ジェットレーザー分光の適用を開始し、生体認識機構の好例である神経伝達関連分子についての気相中での構造解析を行なった。ホールバーニング分光、赤外分光法の結果から、これまで極めてフレキシブルと思われていた神経伝達分子の構造が実際にはほとんど一意に決定され、構造揺らぎがほとんど観測されないことを明らかとした。類似骨格の分子であっても、神経伝達を担わないとされる分子においては大きなフレキシビリティが観測されたため、神経伝達過程において構造揺らぎが重要な意味を持つ可能性が明らかとなった。一方、昨年度導入した高繰返し再生増幅器を利用した過渡蛍光検出顕微分光法の改良も進め、分解能 $1\ \mu\text{m}$ 以下の空間分解能、 $5\ \text{ps}$ 以下の時間分解能を有する超分解能赤外顕微分光法を可能にした。さらに、吸収飽和を利用した超超分解能顕微法の原理検証も行なった。これらの手法の開発により、例えば細胞内の極微領域ごとのダイナミクス測定を行い、気相における観測との比較検討を行う体制が確立された。

#### 3. 現在までの達成度

①おおむね順調に進展している  
(理由)

当初計画したとおり研究開始からの2年間で実験装置の構築を終え、これまで困難であった難揮発性の生体関連分子の超音速ジェットレーザー分光の実現に至ることができた。理論化学計算を併用した解析により複雑

な生体関連物質についての詳細な構造議論が可能であることを示すことができ、分子認識系の分子論的理解の基礎を築くことができていると考える。

#### 4. 今後の研究の推進方策

より複雑なペプチド分子の気化を実現することで、分子認識系を構成する認識部位と被認識分子の錯合体の形成を実現する。この分子認識機構のモデル系の気相分光測定から、その認識機構に働く相互作用の分子論的な解明を図る。さらに溶液中においての測定と比較を行うことで、溶媒の存在がどのように認識機構へ影響するかを明らかとし、現実系理解の足がかりを目指す。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 33 件)

①H. Mitsuda, M. Miyazaki, I. B. Nielsen, P. Çaçalab, C. Dedonder, C. Jouvét, S. Ishiuchi, M. Fujii, "Evidence for Catechol Ring-Induced Conformational Restriction in Neurotransmitter", The Journal of Physical Chemistry Letters, 1, 1130-1133, 2009, 査読有

②K. Inoue, N. Bokor, S. Kogure, M. Fujii, M. Sakai, "Two-point-separation in a sub-micron non-scanning IR super-resolution microscope based on transient fluorescence detected IR spectroscopy", Optical Express, 12013-12018, 2009, 査読有

③S. Ishiuchi, M. Sakai, K. Daigoku, K. Hashimoto, M. Fujii, "Hydrogen transfer dynamics in a photoexcited phenol / ammonia (1:3) cluster studied by picosecond time-resolved UV-IR-UV ion dip spectroscopy", The Journal of Chemical Physics, 127, 234304 (8 pages), 2007, 査読有

[学会発表] (計 55 件)

① M. Fujii, "Hydrogen-Bonded Networks" (overview), Gordon Research Conference: Molecular and Ionic Clusters 2008, Sep. 10th. 2008, Aussois, France

[図書] (計 2 件)

①M. Sakai, K. Inoue, M. Fujii, Wiley-VCH, "Molecular Nano Dynamics", 2009, 18 pages (pp. 571-588)

[その他]

ホームページ

<http://www.res.titech.ac.jp/~kiso/koujikei.html>