

液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いたシトクロム *c* の気相分光

(学習院大・理) ○浅見祐也, 鈴木千裕, 北崎陽寛, 河野淳也

Gas Phase Spectroscopy of Cytochrome *c* Produced by IR-Laser Ablation of Droplet Beam
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University) ○Hiroya Asami,
Chihiro Suzuki, Akihiro Kitazaki, Jun-ya Kohno

Laser ablation and electrospray ionization (ESI) are useful for non-destructive vaporization of biomolecules in gas phase spectroscopy. The IR-laser ablation is especially utilized for generating low-valence biomolecular ions, which exhibit their functional structures even in the gas phase. In this study, we applied this method to cytochrome *c* (cyt *c*) and measured a photoelectron detachment yield (PDY) spectrum in the gas phase. The obtained spectrum was different from a PDY spectrum of a high-valence cyt *c* ion produced by ESI. This result suggests that a stable structure of cyt *c* depends on the valence in the isolated form.

Keywords : IR-laser Ablation, Cytochrome, Photoelectron Detachment, Droplet, Heme

近年、レーザー気化法¹⁾やエレクトロスプレーイオン化(ESI)法²⁾は生体分子を非破壊的に気化する手法として幅広く利用されている。しかし、巨大生体分子を ESI 法で気相単離する場合、生成イオンが高価数のイオンとなりやすく、水溶液中での構造とは異なる構造を形成しやすい。そこで本研究では液滴分子線赤外レーザー蒸発法¹⁾を用いて、低価数のシトクロム *c* イオン(cyt *c*, $m/z = 11700$)を生成し、飛行時間型質量分析計を用いて観測した。また得られた 1 価の cyt *c* 負イオンに対して紫外から可視(370-440 nm)のレーザー光を照射し、脱離する光電子の収量の波長依存性を測定した。

本研究では波長 410 nm でこの光電子脱離収量のレーザー光強度依存性を測定したところ、2 光子過程で生じることが明らかになった。図 1a には光電子が 2 光子過程で生じることを考慮した cyt *c* 負イオンの光電子脱離収量(PDY)スペクトルを示した。一般的に水溶液中の cyt *c* の吸収スペクトル(図 1b)では 409 nm 付近に cyt *c* のヘム構造に由来する強い電子吸収帯が観測される。過去に C. Brunet らは ESI 法を用いて生成した 6 価の cyt *c* 負イオンの PDY スペクトルを測定し、このバンドが水溶液の吸収と近い 410 nm 付近に観測されることを報告している²⁾。しかし、我々の結果ではこのバンドが 405.3 nm 付近に観測されており、先行研究とは異なる結果が得られた。このことは、cyt *c* 負イオンの内部電荷が分子内のヘム構造に顕著な影響を与えている証拠と考えられる。発表では紫外側の PDY スペクトルの結果も踏まえて、気相 cyt *c* の構造を考察する。

1) H. Asami et al., *J. Phys. Chem. A*, **2020**, 124, 9464. 2) C. Brunet et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 698.

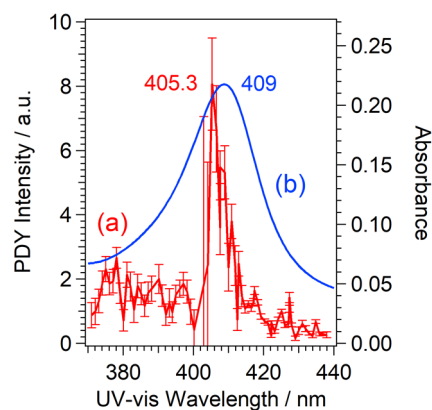


Figure 1. (a) PDY spectrum of monovalent cyt *c* anion, (b) Absorption spectrum of cyt *c* aq. (2 μM).