

液滴分子線赤外レーザー蒸発法で観測される気相 1 価シトクロム *c* 正/負イオンのヘム構造

(学習院大理) ○浅見祐也・水村華子・河野淳也

Gas Phase Gas phase heme structures of singly charged cytochrome *c* cation/anion observed by IR-laser ablation of droplet beam (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Hiroya Asami, Hanako Mizumura, Jun-ya Kohno

IR-laser ablation effectively generates low charged biomolecular ions, which consist of the ions in the aqueous solution and counterions. In the previous study, we reported a photoelectron detachment yield (PDY) spectrum of singly charged cytochrome *c* anion produced by IR-laser ablation of droplet beam¹⁾, which was compared with an aqueous absorption spectrum. In this study, we used an ion trap technique for singly charged cytochrome *c* cation and measured a photodissociation spectrum monitoring a heme ion dissociated from the cytochrome *c*. The obtained spectrum indicated a spectral blueshift from the PDY spectrum, which shows different heme structures from the anion.

Keywords: Cytochrome; Photodissociation; Heme; IR-Laser Ablation; Droplet

赤外レーザー蒸発法は低価数のイオン種を効率的に生成する手法として、巨大生体分子を標的とした気相分光に利用されている。最近我々は液滴生成とこの手法を併用して、気相 1 価シトクロム *c* (cyt *c*) 負イオンの Soret 帯における光電子脱離収量(PDY)スペクトル(図 1a)の測定に成功した¹⁾。このスペクトルは水溶液の吸収スペクトルと比較して約 4 nm 程度ブルーシフトしているものの、観測されたヘムは水溶液中中に存在する 3 価の鉄原子を持つ 6 配位型構造²⁾に帰属した。しかし、この PDY スペクトルのみでは鉄原子のスピン状態を含めた cyt *c* ヘムの微細構造まで明確に決定することは困難であった。そこで本研究では図 1b に示すように、イオントラップされた気相 1 価 cyt *c* 正イオンから解離するヘムイオン($m/z = 546$)を利用した光解離(PD)スペクトルを測定し、負イオンとの比較を行った。その結果、cyt *c* 正イオンでは負イオンに比べて約 4 nm スペクトルがブルーシフトしており、負イオンとは異なるヘム構造が観測されることが分かった。観測されたヘム構造を帰属するため、TD-DFT 法を用いた理論計算(図 1c)を行ったところ、鉄原子が 3 価でそのスピン状態が中間状態である 6 配位型のヘム構造が実験値(図 1b)の 402 nm 以下の領域を非常に良く再現することが明らかになった。発表では、図 1c の 402 nm よりも長波長側で振動子強度をもつピークが実験的に観測されない理由や cyt *c* 負イオンの理論計算結果も踏まえて、cyt *c* 正/負イオンでみられるヘム構造の違いを議論する。

1) H. Asami et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2021**, 781, 138999. 2) C. Brunet et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 698.

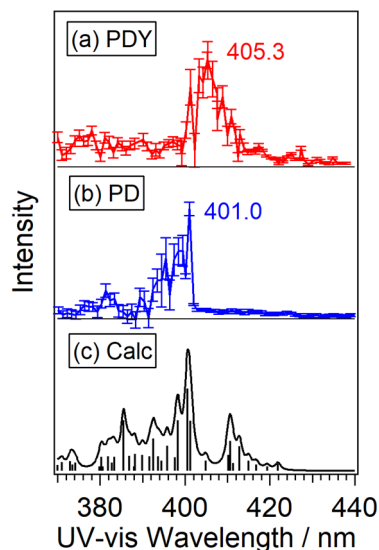


Figure 1. (a) PDY spectrum of singly charged cyt *c* anion, (b) PD spectrum of singly charged cyt *c* cation, (c) TD-DFT calculation (TD-B3LYP/cc-pVDZ level).