



# Polysulfide を含む生体分子の XAFS 測定

佐伯盛久，中西隆造  
量子科学技術研究開発機構

キーワード：He 大気圧チェンバー，部分蛍光収量法 XAFS，polysulfide，溶液試料セル

## 1. 背景と研究目的

近年、複数の硫黄原子が連結した polysulfide  $-(S)_n-$  を含む生体分子が見いだされ、その生理機能（エネルギー代謝や抗酸化作用など）と電子・幾何構造との関係に興味を持たれている[1]。しかし、生体分子が活性を示す水溶液中で polysulfide の構造を調べる手法がなく、その研究は進んでいなかった。そこで我々は polysulfide に関して直接的な構造情報（結合長など）を与える Sulfur K 端（2.47 keV）XAFS 解析と、 $-(S)_n-$  構造に対応して敏感にスペクトル形状が変化するラマン分光を相補的に利用し、連結数  $n$  が異なる  $-(S)_n-$  が共存する水溶液中からでも、多変量スペクトル解析で連結数  $n$  を区別して構造解析する手法を考案し、研究を進めている[2]。

これまで申請者らは、BL6N1 のヘリウム大気圧 XAFS 装置を利用して、SK 端 XAFS 用溶液試料セルを独自に開発し、多硫化物 ( $Na_2S_n$ ;  $n=2-4$ ) や硫黄含アミノ酸 (Glutathione など) の水溶液試料の蛍光 XAFS スペクトルを測定してきた。そして XANES 解析により、溶液中に共存する  $S_n^{2-}$  ( $n=2-4$ ) イオンのスペクトルを分離し、それぞれの存在比を決定できることを明らかにした。今回は、溶液データを解析する時の参照となる、 $Na_2S_n$  ( $n=2-4$ ) 固体サンプルの蛍光 XAFS スペクトルを測定した。

## 2. 実験内容

$Na_2S_n$  固体サンプルは、3種類の Sodium polysulfide ( $Na_2S_n$ ;  $n=2-4$ ) 粉末試料を窒化ボロン BN で希釈し、ダンシングミルで 20 分間粉碎・混合した後、錠剤成型器で直径 7mm×厚さ 0.5mm のペレットに成形した。そして、作成したペレット試料をサンプルプレートにカーボンテープで固定して He 大気圧 XAFS 装置に設置し、S 原子からの蛍光 (2.16-2.44 keV) を silicon drift detector (SHI 社製) で検出することにより吸収スペクトルを測定した。なお、分光結晶は Si(111)、M0 ミラー条件はエネルギー分解モードを使用し、サンプルと検出器の距離は、Dead Time が 5%以下になるよう、100-130 mm に設定した。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に測定した  $Na_2S_n$  固体サンプルの XAFS スペクトルを示す。この領域では 2471-2473 eV に 1 つ (Band A)、2477-2482 eV に 2 つ (Band B) の吸収バンドが観測された。Band A は  $n$  が増加するにつれて高エネルギー側にシフトし、またバンド強度も高まることがわかった。一方、Band B は  $n$  が変化しても、その位置や強度は大きく変化しなかった。Band A は  $n$  に依存して位置や強度が敏感に変化することから、試料中に含まれる  $-(S)_n-$  の連結数を決定するのに利用できる。今後、理論計算と比較して、吸収バンドがどのような電子遷移に由来するか、帰属する予定である。

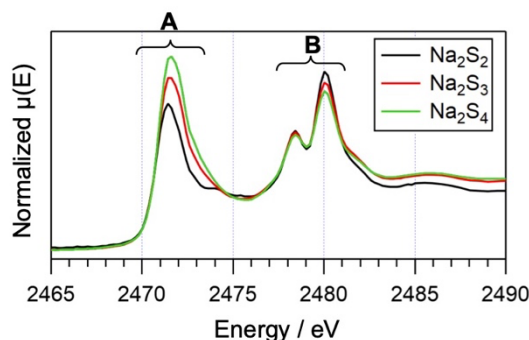


Fig. 1  $Na_2S_n$  ( $n=2-4$ ) 固体サンプルの XAFS

## 4. 参考文献

1. 影山、中林、生化学、2021, 93, p621
2. 科研費基盤研究 B 「軟 X 線 XAFS・ラマン同時測定による溶液試料の構造解析法開発と生体分子への展開」