



## polysulfide 溶液試料のテンダーX 線 XAFS 測定

佐伯 盛久<sup>1</sup>, 中西 隆造<sup>1</sup>, 入倉 桜介<sup>2</sup>, 地子 太路<sup>2</sup>

1 量子科学技術研究開発機構, 2 東北大学大学院薬学研究科

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

### 1. 背景と研究目的

複数の硫黄原子が連結した polysulfide  $-(S)_n-$  を含む無機・有機分子やタンパク質は総称して超硫黄分子と呼ばれ、生体内エネルギー代謝などに関与する分子として注目を集めている[1]。特に、超硫黄分子の電子・幾何構造とその生理機能との相関解明は重要な研究テーマであるが、polysulfide の直鎖構造は試料処理により容易に壊れてしまうため、超硫黄分子が活性を示す水溶液環境でその場観察できる手法が必要とされている。そこで我々は、S K 端 (2.47 keV) のテンダーX 線領域でも、X 線の減衰を抑制した測定ができる He 大気圧 XAFS 装置を用いて、水溶液環境での超硫黄分子の電子構造を調べてきた。

昨年の実験（実験番号 202402033）では、我々独自に開発した溶液試料セルを用いて、強アルカリ環境で  $S_n^{2-}$  ( $n=2-4$ ) 水溶液の部分蛍光収量法 XAFS スペクトルを測定した。そして多変量スペクトル解析[2]でのスペクトル分離により、 $S_2^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$  の存在比が推定可能なことを明らかにした。しかし昨年の測定では pH 調整のために添加した CAPS 緩衝剤に含まれるスルホ基  $-SO_3H$  のバンドが  $S_n^{2-}$  と重なり、スペクトルの分離精度が低下していた。そこで今回は、CAPS 無添加の強アルカリ環境溶液試料で  $S_n^{2-}$  水溶液の XAFS 測定を行い、より多変量スペクトル解析に適したスペクトルデータを取得した。

### 2. 実験内容

$S_n^{2-}$  溶液試料の XAFS 測定には、自作の溶液試料セル (Fig. 1) を使用した。試料は 3 種類の Sodium polysulfide ( $Na_2S_n$ ;  $n=2-4$ ) を 50mM NaOH 水溶液に溶かし、S 濃度を一定 (48 mM) に保ったまま、 $Na_2S_2$  と  $Na_2S_3$  または  $Na_2S_3$  と  $Na_2S_4$  混合比を変えて調製した。そして、He 大気圧 XAFS 装置に溶液試料セルを設置し、2450–2530 eV の領域で X 線を照射した時に発生する S からの蛍光 (2.16–2.44 keV) の一部を silicon drift detector (SDD; Hitachi-High-Tech, Vortex-EM) で検出して吸収スペクトルを測定した。分光結晶は Si(111) を使用し、M0 ミラー条件は高エネルギー分解モードに設定した。また試料と SDD の距離は、2472 eV での Dead time ratio が 2.0–2.5% 程度になるよう 30 mm (昨年の実験では 38 mm) に設定した。



Fig. 1 溶液試料セル外観

### 3. 結果および考察

2510–2530 eV での  $\mu(E)$  値が 1 となるように規格化した  $S_2^{2-}$  水溶液の XAFS スペクトルを、昨年の測定データと共に Fig. 2 に示す。本測定では 2480 eV 付近の  $-SO_3H$  バンドの影響がなくなったため、SDD を試料により接近でき、スペクトル強度を高められた。また、2470 eV 付近のバンド (前回も観測) に加え、2480 eV 付近のバンドも確認できた。その結果、 $S_2^{2-}$ : $S_3^{2-}$  比や  $S_3^{2-}$ : $S_4^{2-}$  比を変えると、2469–2477 eV 領域のバンド形状が系統的に変化することを見出した。今後は、 $S_n^{2-}$  ( $n=2-4$ ) 濃度とバンド強度との相関を、多変量スペクトル解析で調べていく。

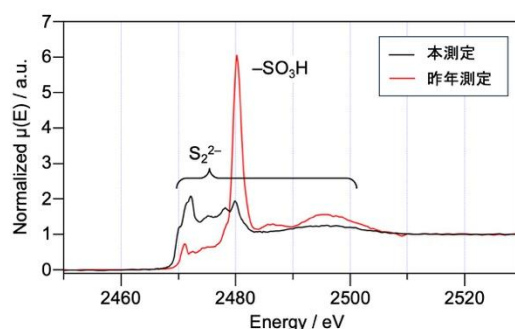


Fig. 2  $S_2^{2-}$  水溶液の XAFS スペクトル

### 4. 参考文献

[1] U. Barayeu et al., Br J Pharmacol. 2023, p1, [2] M. Sacki et al., Anal. Sci., 2020, 36, p1371–1378