

(様式第4号)

実施課題名 各種リン化合物の電子状態分析
Electron state analyses of some phosphorus compounds

著者氏名 迫川 泰幸、田中 大策、栗崎 敏、脇田 久伸
Yasuyuki Sakogawa, Daisaku Tanaka, Tsutomu Kurisaki, Hisanobu Wakita

著者所属 福岡大学 理学部 化学科
Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University

1. 概要

生化学において重要な無機オキソ酸であるリン酸化合物のうち、生体試料として有名なヒドロキシアパタイト(HAP)、リン酸 8 カルシウム(OCP)及びその標準試料のリン $L_{II,III}$ 吸収端 XANES スペクトル測定を行った。HAP と OCP に関してはそれらの構造における異なったピーク形状を示す有用なデータが得られた。

(English)

Phosphorus compounds are one of the most important inorganic oxyacid in area of Biochemistry. We measured Phosphorus $L_{II,III}$ -edge XANES spectra for hydroxy apatite (HAP), octa-calcium phosphate (OCP) and their standard samples. We obtained data clearly for HAP and OCP.

2. 背景と研究目的：

リン酸化合物は生化学において最も重要な無機オキソ酸といっても過言ではなく、DNA、ATP を構成するため非常に重要である。また、肥料・洗剤の製造、エチレン製造の触媒、清涼剤、歯科用セメント、金属表面処理剤、ゴム乳液の凝結剤、医薬、微生物による廃水浄化など用途は幅広い。以上のように幅広く利用されているリン酸化合物中のリンの状態分析として、リン $L_{II,III}$ 吸収端 XANES を用いた報告例はほとんど無い。

これまで我々は UV-SOR などの既存の放射光施設を利用して標準試料として種々のリチウム、アルミニウム、ケイ素、リンなどを含む軽元素化合物の XANES スペクトル測定を行ってきた。そして得られた各種 XANES スペクトルを DV-X α 分子軌道法を用いて解析を行った。その結果から各種標準試料中の軽元素の電子状態や電子構造についての基礎情報を得ることに成功している。

今回の申請の目的は、人間の歯や骨を構成する無機物の大部分を占め生体試料として重要であるヒドロキシアパタイト中の P- $L_{II,III}$ XANES 測定を

行い、ヒドロキシアパタイト中のリンがどのような状態で存在しているか、電子状態という観点から分析することを目的としている。ヒドロキシアパタイト中のリンの電子状態分析を行うに当たり、ヒドロキシアパタイト以外のリン酸化合物の XANES 測定も行うことにより、さまざまな状態にあるリンの定性的な電子情報が得られると考えられる。その得られた情報を用いることでヒドロキシアパタイト中に含まれるリンの電子情報分析が出来ると予想される。特に共同研究者である東京工業大学田中教授の研究室で人工骨合成用に用いているヒドロキシアパタイト中のリンの存在状態を解析することが主目的である。

これまでリン酸化合物中のリンの状態分析としてはリンの K 吸収端に関する報告であり、リン $L_{II,III}$ 吸収端 XANES を用いた報告例はほとんど無かった。電子状態分析に用いる吸収端が K 殻電子ではなく、より結合に関係している L 殻電子である。ということが本研究の特色である。

3. 実験内容：

貴施設において本研究は、各種リン酸化合物の状態分析を達成するため、標準試料ならびに疑似生体試料の粉末試料を用い、P L_{II,III} XAFS測定することを目的としている。サンプルは全て粉末である。サンプリングは、カーボンテープに塗りつけて行う。測定は電子収量法によりP L_{II,III}(135.0, 136.0eV)吸収端で行う。これまでの他の放射光施設経験から1回測定ではS/Nの良い解析に十分耐えられるデータ収集が難しいことが予測されるため、今回は各標準試料実試料とも2回測定を行い、それらを足し合わせて解析用のデータとする。

試料は以下のものを用いた

- ・ハイドロキシアパタイト(東京工業大学提供)
- ・リン酸八カルシウム(東京工業大学提供)
- ・次亜リン酸カルシウム(和光純薬)
- ・ビス(リン酸二水素)カルシウム(和光純薬)

4. 結果、および、考察：

ハイドロキシアパタイト(HAP)、リン酸8カルシウム(OCP)、次亜リン酸カルシウム、ビス(リン酸二水素)カルシウムのリン L_{II,III} 吸収端 XANES スペクトル測定を行い、以下の Fig.1 のようなスペクトルを得た。HAP と OCP に関しては、メインピークをはじめプレエッジやショルダーなどの構造が良く得られており解析を行うにあたり有用なデータが得られた。一方、リンの価数の違いによるピークシフトを見るために測定した次亜リン酸カルシウム及びビス(リン酸二水素)カルシウムのスペクトルに関しては、137eV 147eV 157eV 付近に HAP や OCP に見られるピークが得られたものの明瞭なピークは得られなかった。

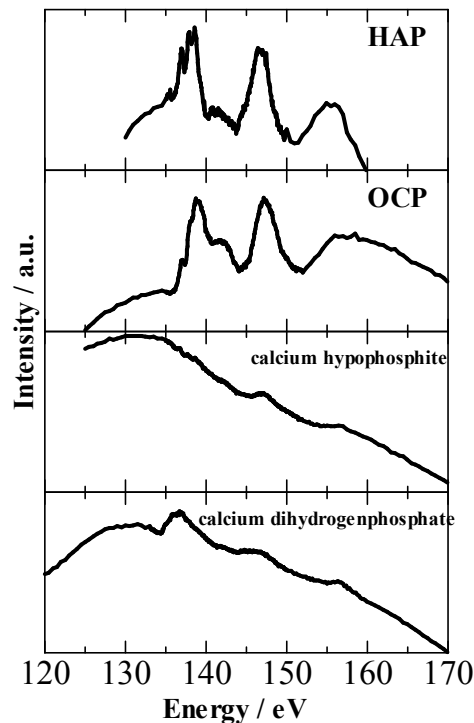


Fig.1 P L_{II,III}-edge XANES spectra for some phosphorus compounds

5. 今後の課題：

次亜リン酸カルシウム及び、ビス(リン酸二水素)カルシウムのリン L_{II,III} 吸収端 XANES スペクトル測定に関して、明瞭なピークが得られなかった原因を究明し、明瞭なピークを得ること。

今回得られた HAP のスペクトルと純生体試料のスペクトルとを比較しナノレベル表面分析を行うこと。

6. 論文発表状況・特許状況

Recent development of the XANES spectral analysis methods for the structure characterization of metal complexes in solution, T. Kurisaki, S. Matsuo, I. Toth, and H. Wakita, *Anal. Sci.*, accepted.

7. 参考文献

- S. Matsuo, P. Nachimuthu, D.W.Lindle, R.C.C.Perera, and H. Wakita *Physica Scripta*, **T115**, 966-969(2005)
松尾修司, 脇田久伸 *分析化学*, **54**, 541-547(2005)
S. Matsuo and H. Wakita **54**, 193-207 *Adv. Quantum Chem.*(2008)
T. Kurisaki, Y. Nakazono, S. Matsuo, R.C.C.Perera, and H. Wakita **54**, 315-323, *Adv. Quantum Chem.*(2008)

8. キーワード

- ・ XANES
- ・ P L_{II,III}-edge
- ・ Phosphorous compounds