

動的核分極 NMR を用いたソフトマター近傍の水分子のダイナミクス解析

(北大院総化¹、北大院理²) ○李 ギョレ¹・景山 義之²・武田 定²

Analysis of dynamics of water molecules around soft matter using dynamic nuclear polarization NMR(¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Faculty of Science, Hokkaido University) ○Gyeorye Lee¹, Yoshiyuki Kageyama², Sadamu Takeda²

The purpose of this research is analysis of the distance-dependency of water dynamics from a surface of soft-matter, using *in-situ* DNP-NMR. We designed and synthesized a radical probe (**20**) that contains an *o*-nitrobenzylester motif as a photolabile group and that changes its linker length due to its photolabile bond. The DNP-NMR measurement of water dynamics around a phospholipid vesicle was carried out successfully, while we encountered with a problem for measurement after photoreaction due to the secondary reaction. Consequently, we redesigned the radical probe to **45**, which has photolabile ether bond and synthesized it.

Keywords : *Dynamic nuclear polarization NMR, Photolabile group, Dynamics of water, Soft matter, Synthesis of radical probe*

水は生命現象の発現と密接に関係する分子である。本研究は、ソフトマター表面近傍とそこから少し離れた水の動的挙動の違いを、動的核分極 NMR 法を用いて半定量的に解析する測定法の構築を目的とする。この研究での動的核分極 NMR は、有機ラジカルの電子スピンの分極を核スピンの分極へと移動させる手法を用いている。

光照射によってリンカー長が変わる *o*-ニトロベンジルエステルを有するラジカル分子プローブ(**20**)を設計し、12 ステップで合成した。プローブ(**20**)をリン脂質ベシクルに取り込み、ベシクル表面近傍の水の動的挙動の計測を行った(図 1)。その結果、ラジカルと水分子との相互作用時間は 0.35 ns と求まった。この値はバルクの水の相関時間の 0.10 ns より長いことから、水とベシクル表面との相互作用により水分子の動きが抑制されていることを表している。一方で、光照射によるリンカー長を変化させた後の相関時間は 0.36 ns であった。但し、光照射後の計測は光反応時における副次的な反応の進行からその有効性が疑われた。そこで次に **20** と比較して光分解の量子収率が高く、副反応が起こりにくい *o*-ニトロベンジルーエテル誘導体のラジカルプローブ(**45**)を用いることにした。その合成と計測結果についても報告する。

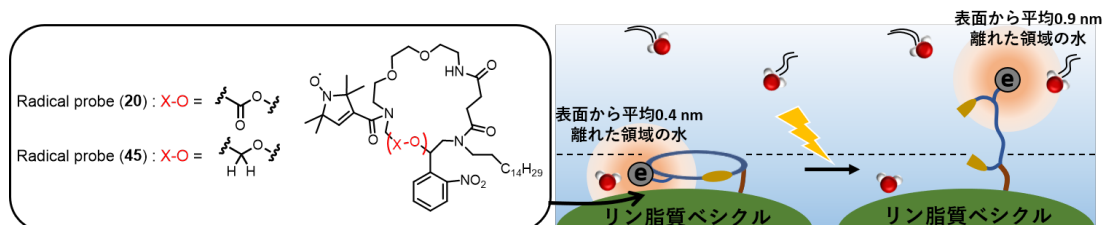


図 1. リン脂質ベシクル近傍の水の動きの違いを計測