

ポルフィリン誘導体の光励起三重項を利用した生体分子の超核偏極

(九大院工¹・九大CMS²・JST さきがけ³・理研仁科セ⁴) 濱地智之¹・河野宏徳¹・立石健一郎⁴・上坂知洋⁵・君塚信夫^{1,2}・楊井伸浩^{1,2,3}

Hyperpolarization of biomolecules using photo-excited triplet electrons of porphyrin derivatives (¹Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ., ³PRESTO, JST, ⁴RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science) ○Tomoyuki Hamachi¹, Hironori Kouno¹, Kenichiro Tateishi⁴, Tomohiro Uesaka⁴, Nobuo Kimizuka^{1,2}, Nobuhiro Yanai^{1,2,3}

Dynamic nuclear polarization (DNP) is the powerful method to hyperpolarize nuclear spins by transferring polarization from electrons to nuclei at cryogenic temperature. The DNP system utilizing photo-excited triplet electrons (triplet-DNP) allows the nuclear hyperpolarization at higher temperature. In spite of the growing demands for biological applications, there have been no examples of hyperpolarization of biomolecules by triplet-DNP. Here, we employ a porphyrin derivative as a polarizing agent to achieve enhancement of NMR signal of the biomolecules.

Keywords : Dynamic nuclear polarization, Excited triplet state, NMR

動的核偏極法 (DNP) は核磁気共鳴分光法 (NMR) や磁気共鳴画像法 (MRI) の感度を向上させる技術である。従来の DNP は偏極源としてラジカル電子スピンを用いるが、電子スピンの高い偏極率を得るために極低温への冷却を必要とする。そこで、偏極率が温度に依存しない光励起三重項電子スピンを偏極源に用いる triplet-DNP が注目されている。しかし従来の triplet-DNP では、偏極源がアセン系の分子に限られており、偏極対象はアセン化合物が分散可能な芳香族系化合物に限られていた。

本研究では、新たな偏極源として水溶性ポルフィリン誘導体 TCPPNa を用い、天然の糖アルコールとして知られる erythritol の高偏極化を試みた (Fig. 1)。時間分解 ESR 測定の結果から、TCPPNa は erythritol マトリックス中で偏極した三重項電子スピンを生成することが分かった (Fig. 2)。さらに、100 K の条件下でこの試料の triplet-DNP 測定を実施したところ、triplet-DNP に基づくシグナルの増加が確認され、triplet-DNP による生体分子の偏極に初めて成功した (Fig. 3)。

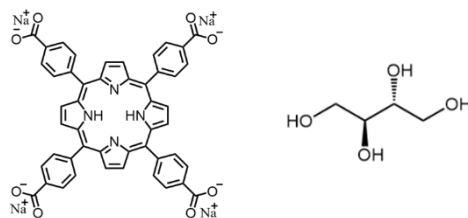


Figure 1. Chemical structure of (a) TCPPNa and (b) erythritol

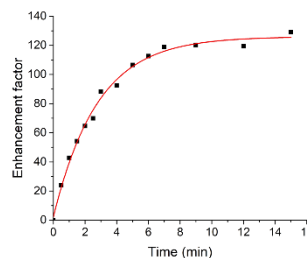
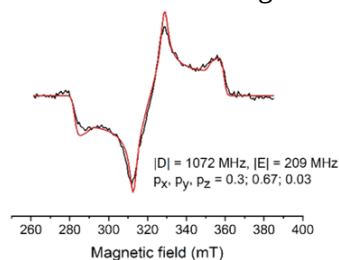


Figure 2. ESR spectra of TCPPNa in erythritol. **Figure 3.** Buildup curve of ¹H NMR signal.