

水中トリプレット超核偏極に向けた新規水溶性偏極源の開発

(九大院工¹・九大CMS²・JST さきがけ³・理研仁科セ⁴) 川嶋 優介¹・西村 亘生¹・立石 健一郎⁴・上坂 知洋⁴・君塚 信夫^{1,2}・楊井 伸浩^{1,2,3}

Development of new water-soluble polarizing agents for in-water triplet dynamic nuclear polarization

(¹Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ., ³PRESTO, JST, ⁴RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science) ○Yusuke Kawashima,¹ Koki Nishimura,¹ Kenichiro Tateishi⁴, Tomohiro Uesaka⁴, Nobuo Kimizuka^{1,2}, Nobuhiro Yanai^{1,2,3}

Enhancement of NMR sensitivity is required for NMR analysis of proteins and MRI. Dynamic nuclear polarization based on photo-excited spin-polarized triplet (Triplet-DNP) is a method to enhance NMR sensitivity even at high temperatures. However, the target of triplet-DNP has been mainly limited to crystals of aromatic compounds. This presentation will report a new hydrophilic polarizing agent and discuss its triplet-DNP property toward hyperpolarization of water molecules.

Keywords: Dynamic nuclear polarization, Triplet state, Nuclear magnetic resonance

核スピンの高偏極化による NMR の高感度化は MRI を用いた診断やタンパク質の NMR 分析などの分野において強く求められている。従来、高偏極化のためにラジカル電子を偏極源として用いる動的核偏極法 (DNP) が主に用いられてきたが、1 K 程度の極低温条件が必要であったため、コスト面に大きな問題があった。そこで、光励起三重項の温度によらない電子スピン偏極を用いる triplet-DNP が、極低温条件を必要としない手法として近年注目を集めている^{1),2)}。一方、従来の triplet-DNP では偏極源としてアセン骨格が用いられており、増感対象がアセン化合物を導入可能な芳香族分子の結晶に限られていたが、我々のグループは最近水溶性のアセン型偏極源を開発し、結晶性の氷の高核偏極化に初めて成功した³⁾。そこで本研究では、更なる偏極源の多様化を志向し、従来のアセン骨格ではなくポルフィリン骨格を持つ偏極源を開発した。中でもポルフィリンの中心金属への軸配位を利用して親水性官能基を導入することにより、水溶性を向上させた偏極源の開発に取り組んだ (Fig. 1)。

水溶性偏極源としてポルフィリン誘導体 TPP-P-TEG を合成した。この新規偏極源の水溶液の吸収・発光スペクトル測定より、水中において偏極源が分子分散していることが確認された。また、水とグリセロールからなるガラス中における時間分解 ESR 測定から、励起三重項状態における電子スピン偏極の生成が確認された。当日はこの新規偏極源を用いた triplet-DNP 特性についても議論する予定である。

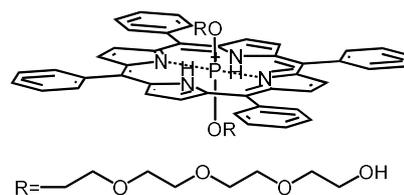


Fig. 1 Chemical structure of TPP-P-TEG

- 1) K. Tateishi, M. Negoro, S. Nishida, A. Kagawa, Y. Morita, M. Kitagawa, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2014**, 111, 7527 – 7530
- 2) K. Nishimura, H. Kouno, Y. Kawashima, K. Orihashi, S. Fujiwara, K. Tateishi, T. Uesaka, N. Kimizuka, N. Yanai, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 7217-7232.
- 3) H. Kouno, K. Orihashi, K. Nishimura, Y. Kawashima, K. Tateishi, T. Uesaka, N. Kimizuka, N. Yanai, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 3717-3720.