

光励起三重項を用いた水の超核偏極のためのナノ材料開発

(九大院工¹・理化学研究所²・九大 CMS³・JST さきがけ⁴) ○松本 尚士¹・西村 亘生¹・立石 健一郎²・上坂 友洋²・君塚 信夫^{1,3}・楊井 伸浩^{1,3,4}

The development of nanomaterials for dynamic nuclear polarization of water (¹Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ²RIKEN, ³CMS., Kyushu Univ., ⁴PREST, JST) Naoto Matsumoto¹, Koki Nishimura¹, Kenichiro Tateishi², Tomohiro Uesaka², Nobuo Kimizuka^{1,3}, Nobuhiro Yanai^{1,3,4}

The sensitivity of nuclear magnetic resonance (NMR) depends on the polarization of nuclear spins. Dynamic nuclear polarization (DNP) is a powerful method to hyperpolarize nuclear spins by transferring polarization from electron spins to nuclear spins. The DNP system utilizing photo-excited triplet electrons (triplet-DNP) allows the hyperpolarization of nuclear spins at room temperature. In spite of the growing demands for biological applications, studies on triplet-DNP have been limited to bulk solid systems. In our previous study, we have achieved the first example of triplet-DNP of nanocrystals in water. In this work, we attempted to improve the polarization enhancement of nanocrystals. Nanocrystals of *p*-terphenyl doped with 5,12-diazatetracene, were prepared by the reprecipitation method. Time-resolved ESR measurements of the obtained nanocrystals showed a high electron spin polarization. The electron spin polarization was transferred to nuclear spin polarization by microwave irradiation, and ¹H-NMR signals of nanocrystals were largely enhanced.

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

核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance : NMR)の検出感度は偏極率に依存するが、熱平衡状態では偏極率が極めて低いことから検出感度が低い。これを解決する手法として動的核偏極 (dynamic nuclear polarization : DNP) があり、中でも光励起三重項電子を偏極源とする triplet-DNP は室温で高偏極化を実現しうることから注目されている。triplet-DNP の標的物質は主に固体系に制限されていたが、我々は以前の研究において水中でのナノ結晶の triplet-DNP に初めて成功した¹⁾。本研究では、さらなる偏極率の向上に向けて有機ナノ結晶の作製方法の改善を試みた。再沈殿法により、偏極源である 5,12-ジアザテトラセン²⁾を *p*-ターフェニルにドーピングしたナノ結晶を調製した(Fig. 1)。得られたナノ結晶の時間分解 ESR により電子スピン偏極の生成を確認した。この電子スピン偏極をマイクロ波照射により核スピン偏極へと移行したところ、ナノ粒子由来の ¹H-NMR 信号強度が増強されることを確認した(Fig. 2)。

1. Nishimura, K et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21 (30), 16408-16412.

2. Kouno, H et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10 (9), 2208-2213.

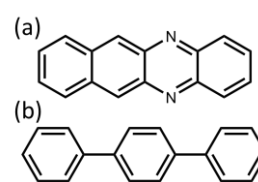


Fig. 1. Chemical structures of (a) 5,12-diazatetracene and (b) *p*-terphenyl

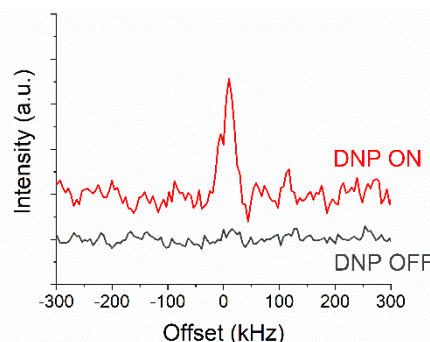


Fig. 2. NMR spectra of nanocrystals with/without triplet-DNP