

## 室温核スピン超偏極を可能とする共晶の構造解析

(徳島大学<sup>1</sup>、大阪大学<sup>2</sup>) ○安部 聖竜<sup>1</sup>・佐藤 晴紀<sup>1</sup>・宮西 孝一郎<sup>2</sup>・根来 誠<sup>2</sup>・香川 晃徳<sup>2</sup>・中村 浩一<sup>1</sup>・犬飼 宗弘<sup>1</sup>

Mechanism of hyperpolarized spin transfer in eutectic crystals at room temperature (<sup>1</sup>Tokushima University, <sup>2</sup>Osaka University) ○Seiryu Abe<sup>1</sup>, Haruki Sato<sup>1</sup>, Koichiro Miyanishi<sup>2</sup>, Makoto Negoro<sup>2</sup>, Akinori Kagawa<sup>2</sup>, Koichi Nakamura<sup>1</sup>, Munehiro Inukai<sup>1</sup>

Dynamic nuclear polarization with electron spins in the photoexcited triplet state (Triplet-DNP) has attracted attention as a high sensitivity NMR at room temperature. In this study, we investigated the structure and polarization transfer in a polarized eutectic at room temperature. A eutectic composed of deuterated benzoic acid and nicotinic acid showed <sup>1</sup>H polarization of  $P = 0.18\%$  for in 0.4 T at room temperature. The XRD pattern of the eutectic showed the superposition of the patterns of benzoic acid and nicotinic acid, indicating eutectic (Fig.1). In addition to superposition, the slight peak shift in the pattern attributed to the benzoic acid appeared. It suggested pentacene was doped in the domain of benzoic acid. MAS NMR of the eutectic crystals showed the averaged <sup>1</sup>H  $T_1$  of benzoic acid and nicotinic acid (Fig.2). This suggests the exchange of energy by flip-flop of <sup>1</sup>H spins, which supports, the polarization transfer from benzoic acid to nicotinic acid.

光励起三重項状態の電子スピンをを用いた動的核偏極法 (Triplet DNP)<sup>1,2,3)</sup>は、室温で高感度化が可能な偏極法の1つであり、溶解可能な偏極源や共晶法などの提案により、適用可能な分子や材料への応用研究が増えている。中でも共晶法は、様々な分子に適用できるポテンシャルを秘めているが、報告例は極めて限られており、かつ偏極率のみの報告である。本研究では、共晶法を用いた Triplet DNP の偏極機構を結晶構造・パッキング構造の観点から考察した。

重水素化した安息香酸とニコチン酸の共晶は Triplet DNP によって 0.4T で 0.18% の偏極率が得られた。XRD より安息香酸とニコチン酸の結晶パターンの重ね合わせを確認した (Fig.1)。これは混晶やそのほかの結晶構造ではなく、それぞれの結晶ドメインを形成して共存している共晶であることを示している。また安息香酸のパターンのみがシフトしていることから、ペンタセンは安息香酸のドメインに添加されていることが分かった。MAS NMR より、安息香酸とニコチン酸のそれぞれのカルボン酸の <sup>1</sup>H 縦緩和時間  $T_1$  の平均化を確認できた (Fig.2)。これは <sup>1</sup>H スピンのフリップフロップによってエネルギーが伝搬していることを示しており、安息香酸からニコチン酸に偏極が移動していることが示唆される。

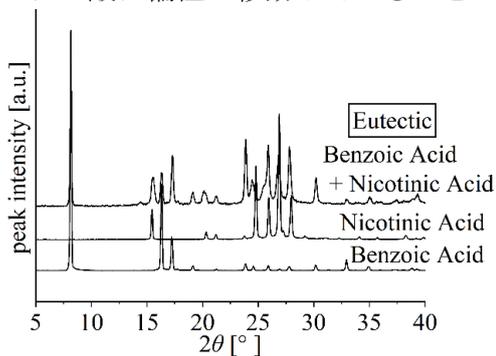


Fig.1 XRD patterns.

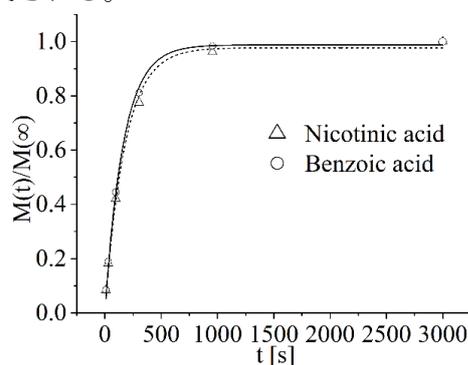


Fig.2  $T_1$  relaxation of the eutectic.

- 1) *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 6-10. 2) *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, 111, 7527-7530.
- 3) *J. Phys. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15606-15610