

超分子偏極源を用いた生体分子のトリプレット動的核偏極

(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・立石健一郎⁴・上坂友洋⁴・君塚信夫^{1,2}・楊井伸浩^{1,2,3}

Triplet Dynamic Nuclear Polarization of Biomolecules by Supramolecular Polarizing Agents (¹Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ., ³PRESTO, JST, ⁴RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science) ○ Tomoyuki Hamachi¹, Kenichiro Tateishi⁴, Tomohiro Uesaka⁴, Nobuo Kimizuka^{1,2}, Nobuhiro Yanai^{1,2,3}

Dynamic nuclear polarization (DNP) is a technique that improves the sensitivity of NMR by transferring the polarization from electron spins to nuclear spins. However, DNP requires cryogenic and high magnetic field conditions. In contrast, triplet-DNP, which uses photoexcited triplet electron spins as polarization sources, can achieve high NMR sensitivity near room temperature and at low magnetic fields. However, the hydrophobic polarizing agents aggregate in the hydrophilic matrix, which makes the high polarization of biomolecules difficult. In this study, we aim to disperse the hydrophobic polarizing agent in the hydrophilic matrix using supramolecular host-guest complexation and transfer the polarization to biomolecules.

Keywords : Dynamic nuclear polarization; Photoexcited triplet electron; Nuclear magnetic resonance; Supramolecular chemistry

動的核偏極法 (DNP) は、電子スピンから核スピンへ偏極を移行することによって NMR の感度を向上させる技術である。しかし、通常の DNP は電子スピンの高い偏極率を得るために極低温・高磁場条件を必要とする。一方で、電子スピンとして特に光励起三重項電子スピンを利用する DNP (triplet-DNP) は室温付近・低磁場で NMR の高感度化を実現できる^{1),2)}。しかし、triplet-DNP における従来の疎水性偏極源は親水性マトリックス中で凝集するため、生体分子を高偏極化することは困難であった。

本研究では超分子形成を利用して疎水性偏極源を親水性マトリックス中に分散させ、生体分子プローブへと偏極移行することを目指した。偏極源である PDBANa (Fig. 1) を β -cyclodextrin で包摂することにより水分散性を向上させ、プローブとして尿素を含む DNP juice (グリセロール- d_8 /重水/水, 60/30/10, v/v/v) 中に分散させて、100 K で凍結させた。この凍結ガラスの triplet-DNP を行ったところ、約 50 倍の ¹H-NMR シグナルの増感に成功した (Fig. 2)。

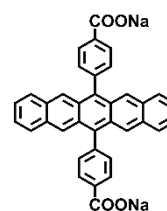


Figure 1. Chemical structure of PDBANa

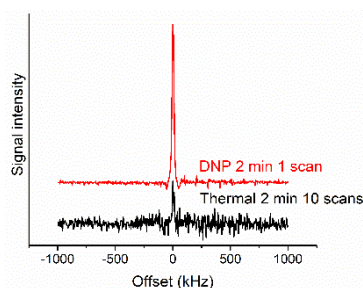


Figure 2. ¹H-NMR spectra of DNP juice

- 1) W. Th. Wenckebach et al., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 165, 6-10.
- 2) N. Yanai et al., *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 7217-7232.