

光励起三重項を用いた安定有機ラジカルの高偏極化

(九大工¹・九大院工²・九大 CMS³・理化学研究所⁴・The Univ. of California, Santa Barbara⁵・The Univ. of Northwestern⁶・JST さきがけ⁷) ○矢吹 怜也¹・西村 亘生²・君塚 信夫^{2,3}・立石 健一郎⁴・上坂 友洋⁴・Kan Tagami⁵・Asif Equbal⁶・Songi Han⁵・楊井 伸浩^{2,3,7}
Enhanced Polarization of Stable Organic Radicals Using Photo-Excited Triplet Electrons (¹Fac. Eng., Kyushu Univ., ²Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ³CMS, Kyushu Univ., ⁴RIKEN, ⁵The Univ. of California, Santa Barbara, ⁶The Univ. of Northwestern, ⁷PRESTO, JST,) Reiya Yabuki¹, Koki Nishimura², Nobuo Kimizuka³, Kenichiro Tateishi⁴, Tomohiro Uesaka⁴, Kan Tagami⁵, Asif Equbal⁶, Songi Han⁵, Nobuhiro Yanai^{2,3,7}

Dynamic nuclear polarization (DNP) enhances the sensitivity of NMR by polarization transfer from electron spins to nuclear spins. The higher electron spin polarization leads to a higher NMR sensitivity. In this study, we aim to hyperpolarize the electron spins of the stable organic radicals by polarization transfer from photo-excited triplet electron spins towards efficient DNP in the solid state. A porphyrin derivative TCPPNa with high electron polarization and a stable radical TEMPOL were dispersed in a glass matrix. Time-resolved ESR measurements showed the polarization transfer from the electron spin of the photoexcited triplet to that of the radical in the glass state.

Keywords : Dynamic nuclear polarization; Photo-Excited Triplet Electrons; Nuclear magnetic resonance

電子スピンから核スピンへと偏極を移行する動的核偏極 (DNP) は核スピンの偏極率を向上させることで NMR の高感度化を実現する。しかし DNP の効率は偏極源であるラジカルの電子スピンの偏極率に依存し、十分に高いラジカルの偏極率を得るためには一般的に極低温条件を要する。そこで本研究では温度に依存せず高い偏極率を持つ光励起三重項の電子スピンから偏極移行を行うことで、固体中でのラジカル電子スピンの高偏極化を目指した。

偏極源として高い電子偏極率を有する TCPPNa、安定有機ラジカルとして DNP に広く用いられている TEMPOL をガラスマトリックス中に分散させ、時間分解 ESR 測定を行なった (Fig. 1)。その結果、三重項電子スピンに加えて TEMPOL 由来と考えられるシグナルが得られ、トリプレットとは異なる時間減衰が見られることから、非平衡状態にあるラジカル電子スピン偏極の生成が示唆された (Fig. 2)。この結果は、光励起三重項の電子スピンから、ラジカルの電子スピンへと偏極が移行したことを意味している。

1. S. J. Elliott et al., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **2021**, 126-127, 59-100.

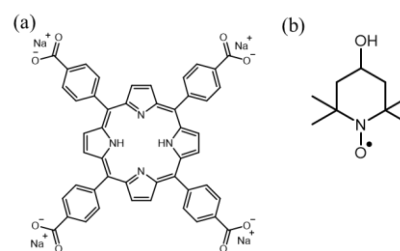


Fig. 1. Chemical structure of (a) TCPPNa and (b) TEMPOL

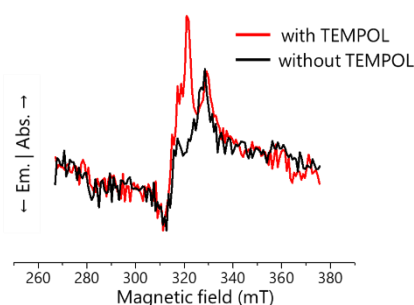


Fig. 2 ESR spectrum with/without TEMPOL