

効率的な光誘起超核偏極に向けた色素－消光剤ペアのスクリーニング

(九大院工¹・東大院理²・CREST, JST³) ○多田 利輝^{1,2}・島尻 拓哉^{1,2}・西村 亘生^{1,2}・松本 尚士^{1,2}・楊井 伸浩^{1,2,3}

Dye-quencher pair screening toward efficient photochemically induced dynamic nuclear polarization (¹*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, ²*Graduate School of Science, The University of Tokyo*, ³*CREST, JST*) ○Toshiteru Tada,^{1,2} Takuya Shimajiri,^{1,2} Koki Nishimura,^{1,2} Naoto Matsumoto,^{1,2} Nobuhiro Yanai^{1,2,3}

Photo-chemically induced dynamic nuclear polarization (photo-CIDNP) is a method to hyperpolarize nuclear spins driven by radical pair formation resulting from photoexcitation of a dye and subsequent electron transfer to a quencher. Thanks to its easy handling setup, this method has been widely adopted for various applications in the field of biology. On the other hand, issues remain with regard to the enhancement degree of nuclear polarization. Further improvement of sensitivity and expansion of target molecules are highly desired. In this study, we screened more than 500 combinations of a dye and a quencher to elucidate the molecules that efficiently hyperpolarize nuclear spins and their requirements.

In the plot of differences in the predicted g -values within radical pairs (Δg) obtained by DFT calculations against the experimental enhancement of the NMR signal (ϵ), the efficiency of photo-CIDNP was maximized at a certain Δg value depending on a dye (Fig. 1). Furthermore, the optimal values of Δg were affected by the diffusion rate of the molecules, which is related to the dissociation of the radical pair.

Keywords : photo-CIDNP, radical pair, electron transfer, NMR, spin chemistry

光化学誘起動的核偏極 (photo-CIDNP) は、色素の光励起と消光剤への電子移動を通じたラジカルペア生成により駆動される核偏極法であり、NMR や MRI の感度を光照射のみで向上させることができる。他の核偏極法と比較して、簡便であることから広く応用研究がなされている一方、その増強率には未だ課題があることから、効率よく photo-CIDNP を示す分子群の探索が求められる。本研究では、500 を超える色素と消光剤の組み合わせのスクリーニングにより、photo-CIDNP を効率的に起こす分子とその要件の解明を目指した。

DFT 計算で得られたラジカルペア間の g 値の差 (Δg) に対して、実験で得られた NMR シグナルの増強率 (ϵ) をプロットしたところ、photo-CIDNP の効率は用いる色素ごとに特定の条件で最大値を取った (Fig. 1)。さらに、 ϵ はラジカルペアの解離速度に相関する分子の拡散速度とも相関がみられた。

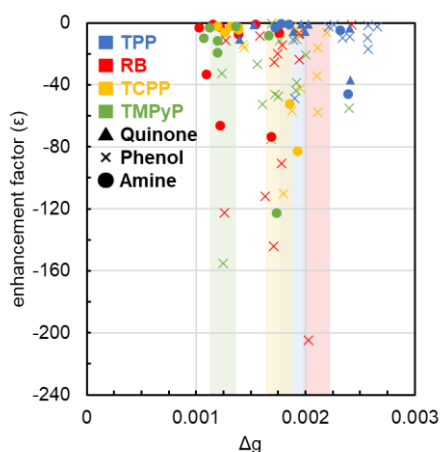


Figure 1. Plots of ϵ against Δg