

In vivo photo-CIDNP による高感度 MRI 実現に向けた分子群の開拓

(九大院工¹・東大院理²・CREST, JST³・岐阜大医⁴) ○澤田 侑大¹・西村 亘生^{2,3}・白水 翔也⁴・兵藤 文紀^{4,3}・楊井 伸浩^{2,3}

Investigation of molecular candidates for achieving hyperpolarized MRI via in vivo photo-CIDNP (¹Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ. · ²Grad. Sch. Sci., The Univ. of Tokyo · ³CREST, JST · ⁴Grad. Sch. Med., Gifu Univ.) ○Yuta Sawada¹, Koki Nishimura^{2,3}, Shoya Shiromizu⁴, Fuminori Hyodo^{4,3}, Nobuhiro Yanai^{2,3}

Magnetic Resonance Imaging (MRI) still have a problem about low sensitivity despite its importance for medical diagnoses. In this context, we focus on Photo Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (Photo-CIDNP). This technique achieves hyperpolarization based on a nuclear spin-selective photochemical reaction between a dye (**D**) and a Quencher (**Q**). It operates without the need for microwaves, offering superior biocompatibility. However, representative dyes for Photo-CIDNP absorb light in the blue to green spectral region. For in vivo MRI application, it is necessary to develop Photo-CIDNP active dyes that absorb in the near-infrared (NIR) region, known as “biological window”. In this study, we focus on the development of NIR dyes for Photo-CIDNP and further attempt to probe reaction occurring within living organisms.

Keywords : Photo-CIDNP; Electron transfer; Magnetic Resonance; Radical Pair; Spin Chemistry

核磁気共鳴画像法 (MRI) は医療診断に不可欠だが、感度の低さが課題である。MRI の感度は核スピンの 2 状態の差に依存するため、その分布が偏った超核偏極状態の生成が感度向上の鍵を握る。動的核分極 (DNP) は超核偏極の代表的な生成法であるが、生体適合性の低いマイクロ波を要するため、高感度化 MRI の生体利用は非常に困難である。

光化学誘起 DNP (Photo-CIDNP) は、色素 (**D**) と消光剤 (**Q**) の核スピン選択的反応により超核偏極を生成する。マイクロ波フリーで駆動するため生体適合性が極めて高く、in vivo Photo-CIDNP による高感度化 MRI の実現が期待される。しかし、生体透過性の高い近赤外光を吸収する **D** による Photo-CIDNP は未観測である。本研究では、近赤外 Photo-CIDNP アクティブな分子群を開発し、生体内化学種のプローブを目指した。

PDT で生体応用例があり、CIDNP も観測されたポルフィリン誘導体に着目し、生体利用に向けて近赤外に吸収を持つように設計し、水溶化させた。**Q** は、電子供与性とターンオン型プローブ分子に適したフェノール類を用いた。PBS 溶液中に 735 nm レーザーを照射後、有意な NMR 増強が確認され、世界初の近赤外 Photo-CIDNP を観測した。これより、ポルフィリン誘導体とフェノール類が in vivo Photo-CIDNP に適した分子群であることが示唆された。

- 1) J. Bernarding, J., Bruns, C., Prediger, I., Mützel, M. and Plaumann, M., *Sci Rep.*, **2024**, 14, 1527

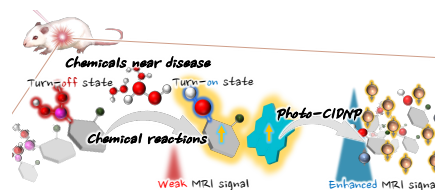


Fig.1. In vivo Photo-CIDNP

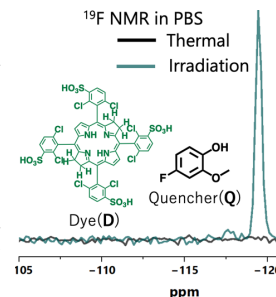


Fig.2. Enhanced ¹⁹F NMR