

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 超核偏極ナノ空間の創出に基づく高感度生体分子観測

2. 個人研究者名

楊井 伸浩（九州大学大学院工学研究院 准教授）

3. 事後評価結果

本研究では、光励起三重項状態の非平衡な電子スピン偏極を利用する動的核偏極法（triplet-DNP）に焦点をあて、これまで偏極対象が主に固体結晶中の芳香族分子に限られてきた課題について、バイオロジー分野にも応用できる水や生体分子を偏極対象とする技術の開発を目指した。

[どのような量子性をどのように扱ったのか]

- ・核スピンの偏極率を上げることでNMR・MRIの感度を飛躍的に向上させる超核偏極を対象。
- ・超核偏極の中でも特に室温で駆動できる triplet-DNP に着目して標的分子を核偏極化。

[達成状況とインパクト]

従来 triplet-DNP の偏極源はペンタセンとその誘導体に限られており、ペンタセンは親水性の生体分子に分散せず、凝集により偏極性能を失ってしまう問題を抱えていた。また、従来の triplet-DNP は室温で機能するものの、その偏極対象は主に芳香族分子の単結晶に限られていた。これらの課題に対し、楊井研究者は、従来はペンタセンの一択であった triplet-DNP の偏極源について、空气中で安定な偏極源、水溶性の偏極源、生体親和性のある偏極源を世界で初めて開発することに成功した。具体的には、空气中で安定な偏極源として、電子吸引力の窒素原子に着目したジアザペンタセンやジアザテトラセンを合成することに成功し、ペンタセンとほぼ同程度の偏極率の向上が得られている。この成果は *J. Phys. Chem. Lett.* 誌に掲載され、Editor's choice に選出など高い評価を受けている。また、ジアザテトラセンを基本骨格とする水溶性を有する偏極源の開発においては、この偏極源が水中で凝集することなく分散する性質を生かし、結晶性の氷の H 核スピンを偏極するに至っている。さらに楊井研究者は、親水性のポルフィリン類を triplet-DNP の偏極源として初めて用い、生体分子の triplet-DNP による高偏極化にも成功した。そして、ポルフィリン誘導体が平面性の分子であることから凝集しても偏極性能を失わない性質に着目し、凝集したポルフィリン誘導体を偏極源として用いて生体分子マトリックスへと分散させることにより、結晶性の天然分子であるエリスリトールの高核偏極化に成功している。生体適合性の偏極源として初めてポルフィリン類を新たに見出すことには、特に高く評価できる。一方で、ナノ多孔性材料である metal-organic framework (MOF) を用いたナノ偏極空間の構築にも取り組んだ。骨格構造を柔軟に変化させるナノ多孔性材料に着目し、抗がん剤であるフルオロウラシルを室温程度の triplet-DNP で高核偏極化することにも成功している。これは MOF 中のゲスト分子を triplet-DNP により高核偏極化することに成功した初めての例であり、その成果は論文発表とともにプレスリリース*がなされている。これらのように楊井研究者は、triplet-DNP を生命活動・分子挙動の計測に適用することを念頭に、これまでになかった性質を持つ新しい偏極源の開発に成功しており、当初の目標が高いレベルで達成されたと判断する。

本技術がどのような生命活動・分子挙動への計測に応用できるかの方向性について、楊井研究者はナノ結晶から水への偏極移行、プロトン交換を介した多様な生体分子やタンパク質の高偏極化を挙げている。本さきがけ研究では独自の分子展開で成功を収めており、新たなイノベーションとしての展開が期待できる。

※<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20211224-2/index.html>