

創発的研究支援事業

終了報告書

研究担当者	楊井 伸浩
研究機関名	九州大学
所属部署名	大学院工学研究院応用化学部門
役職名	准教授
研究課題名	MRI・NMR の未来を担う「トリプレット超核偏極の材料化学」
研究実施期間	2022年4月1日～2024年3月31日

研究成果の概要

核磁気共鳴分光法 (NMR) や磁気共鳴イメージング (MRI) は化学や医療など幅広い分野で利用される技術であるが、核スピンの偏極率が非常に低いことから感度が悪いことが課題となっている。感度を向上させる技術として動的核偏極法 (DNP) があり、中でも光励起三重項の大きな電子スピン偏極を核スピン偏極へと移行する triplet-DNP は室温付近でも高核偏極化が可能である。

従来の triplet-DNP では高い核偏極率を得るために偏極源分子の配向を厳密に揃えた単結晶が用いられてきたことが応用の妨げとなっていた。そこで従来の物理的な配向制御ではなく、化学的な分子設計による問題解決を図った。偏極源の電子スピンを非局在化する新しい分子設計指針を確立し、無配向状態でも高い核偏極率を実現した。

また、従来法では偏極源が疎水性であったため、応用上重要なピルビン酸等の生体プローブへの偏極移行が困難であった。そこで水溶性偏極源と β -シクロデキストリンの超分子形成を利用することで、高濃度のピルビン酸ナトリウムを含む条件でも偏極源を分散し、triplet-DNP をピルビン酸に適用することに初めて成功した。

これまでの triplet-DNP では分子の運動性を止めて偏極移行をするため、液体の偏極対象は低温で凍結する必要があった。そこでナノサイズの有機結晶内で生成した電子スピンを核スピンへ移し、その結晶内で蓄積した核偏極を水分子へ移す「核偏極リレー」によって、初めて室温で液体の水を高核偏極化することに成功した。

溶液中においては三重項状態の電子スピン偏極が偏極源の分子運動により緩和されてしまうが、固液界面において偏極源の分子運動を抑制することで、液体と分子レベルに接した状況にも関わらず固体に近い長寿命な偏極状態を形成することに成功し、三重項偏極源から溶液中のラジカルへの偏極移行にも成功した。また、色素とラジカルを連結した系においても溶液中での電子スピン偏極生成に成功し、溶液中における超核偏極の実現に向けた重要な知見が得られた。