

2022 年度 大阪大学蛋白質研究所 拠点事業

研究成果報告書

(1) 事業名 (下記より該当事業名を選択し、ほかは削除して下さい。)

共同研究員

(2) 研究代表者

氏名：藤田誠

所属機関名・部局名・職名：東京大学国際高等研究所 東京カレッジ 卓越教授

(3) 研究課題名 (申請時に記載したものと同一課題名を記入して下さい。)

結晶スポンジ法を適用した高分解能 DNP 固体 NMR 測定とかご型中空錯体の保護効果に基づく細胞内観測用耐還元型ラジカル偏極剤の調製

(4) 蛋白質研究所受入担当教員

教員名：松木陽 (研究室名：機能構造計測学研究室)

(5) 研究成果の概要 (公開)

*背景および目的、方法と結果、について、公開して差し支えない範囲で 1 ページ以内で記載。

1. 【結晶スポンジ法を適用した高分解能 DNP 固体 NMR 測定】

低温で行われる DNP 固体 NMR 測定では、シグナルがブロードになり、複数の多型が混在する薬剤の開発や、多種分子が混在するメタボローム検体の解析などでは、信号の分離能が低下する問題があった。また、偏極剤の凝集に由来する偏極移動の効率低下を防ぐ工夫が必要であった。

本研究では、この有機-金属多孔質結晶（結晶スポンジ）に基質とラジカル偏極剤を同時に包接させ、これに対して DNP 固体 NMR 測定を実行する。偏極剤が結晶全体にわたり分散し、ゲストの磁氣的配向が揃うため、高感度・高分解能の NMR スペクトルが得られると期待できる。これまで結晶スポンジ内での基質配向制御により、固体 NMR シグナルの分解能向上を示唆する結果が得られた。

2. 【かご型中空錯体の保護効果に基づく細胞内観測用耐還元型ラジカル偏極剤の調製】

既存のラジカル偏極剤は還元による失活を受けやすく、細胞内で直接蛋白質の立体構造解析をするような応用に DNP を適用するには限りがあった。そこで、かご型中空錯体の孤立空間内に既存のラジカル偏極剤を閉じ込め、外部環境から保護する。これにより細胞内のような還元環境においても DNP プロセスが可能になると期待できる。これまで 1 次元 NMR および ESR 測定の結果から、複数の偏極剤分子がかご型錯体内部に包接され、互いに磁氣的に相互作用していることが確かめられた。