

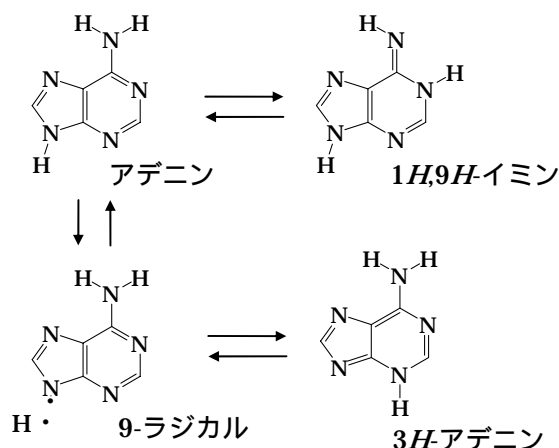
## 貴ガスマトリックス中のアデニンの光誘起水素移動による異性化反応

(農工大院 BASE) 飯泉祥太, 関根正彦, 中田宗隆

### Isomerization of Adenine in Noble-Gas Matrices by Photo-Induced Hydrogen-Atom Migration

(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, BASE) Shota Iizumi,  
Masahiko Sekine, Munetaka Nakata

【序論】我々は、これまで、マトリックス単離法を用いてアデニンの光反応について研究し、紫外光を照射すると、9位の水素原子が脱離したラジカルが生成することを赤外吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルの解析で確認した (Scheme 1) [1]。また、長波長の光照射によって、9-ラジカルと脱離していた水素原子が再結合し、出発物質であるアデニンへと戻ることを見出した[1]。しかし、同じ核酸塩基であるシトシンでは、光照射によってラジカルは生成せず、水素移動による互変異性化が起こることが



わかっており[2]、アデニンでも同様の異性化が期待できる。そこで、今回、9-ラジカル以外の生成物に着目しながら、照射光の波長変更や、脱離する9位の水素原子をメチル基に置換した9-メチルアデニンの結果との比較によって、光反応機構を詳細に検討した。

【実験】試料を加熱、気化して、Arガスで希釈し、約  $1 \times 10^{-4}$  Pa の高真空状態で 20 K に冷却した CsI 基板に吹き付けて、マトリックス単離試料を調整した。赤外吸収スペクトルの測定にはフーリエ変換型赤外分光 (FTIR) 光度計を用いた。光反応の光源には超高圧水銀灯を用い、波長依存性を調べるために光学フィルターを用い、紫外光を選択して照射した。赤外吸収スペクトルは量子化学計算によるスペクトルパターンとの比較により解析した。

【結果と考察】短波長の光照射 ( $>240$  nm) によるスペクトルの経時変化を調べ、照射開始 20 分後では、9-ラジカル以外の他に  $1652 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1685 \text{ cm}^{-1}$  および  $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近にバンドが現れ (Fig. 1(b))、増加し続ける 9-ラジカルとは対照的に、照射時

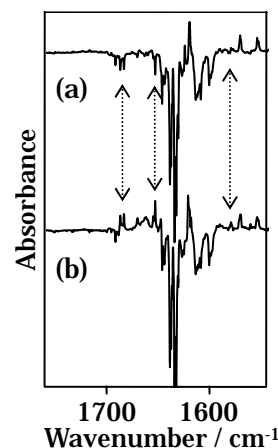


Fig. 1 短波長の光照射によるスペクトル変化  
(a) 450 分 - 20 分  
(b) 20 分 - 吹付後

間が長くなると強度が減少することを見出した (Fig. 1(a)). この新たな分子種を同定するために, 25 分間の短波長の光照射 ( $>240\text{ nm}$ ) の後, 長波長の光照射 ( $>270\text{ nm}$ ) を 45 分間おこなって得た差スペクトルを Fig. 2(b) に示した. 戻り反応が起こるので, 上向きにはアデニン, 下向きに 9-ラジカルバンドが現れており (Fig. 2(a)), その他に  $1652\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{NH}_2$  変角振動のバンドも下向きに現れていることから, 新たな分子種の一つはアミノ基を持つアデニンの異性体であると予想される. そこで, 脱離した水素原子が 3 位の窒素原子へ分子内移動した  $3H$ -アデニン (Scheme 1) の計算スペクトル (Fig. 2(c) 破線) と比較すると, 実測のスペクトルを最もうまく再現できた. また, 9-ラジカルと  $3H$ -アデニンに帰属できないもう一つの生成物は, イミンに特徴的な  $\text{C}=\text{N}$  伸縮振動のバンドが  $1685\text{ cm}^{-1}$  に現れているので, アミノ基の水素原子が 1 位の窒素原子に移動した  $1H,9H$ -イミン (Scheme 1) と予想される. その計算スペクトル (Fig. 2(c) 点線) はうまく実測スペクトルを再現した.  $1H,9H$ -イミンはイミン型の異性体の中でエネルギーが最も低い異性体である.

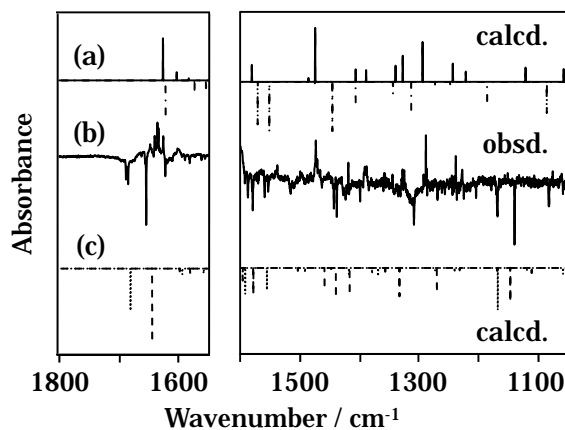


Fig. 2 長波長の光照射によるスペクトル変化  
 (a) — アデニン, ---- 9-ラジカル  
 (b) 長波長の照射 45 分 - 短波長の照射 25 分  
 (高波数側は縦軸を 0.23 倍に縮小)  
 (c) ---  $3H$ -アデニン, .....  $1H,9H$ -イミン

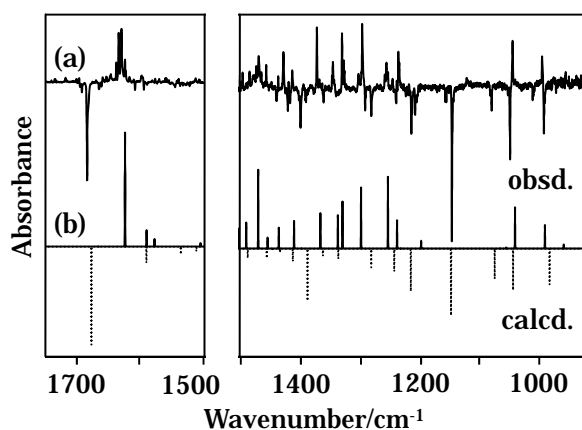
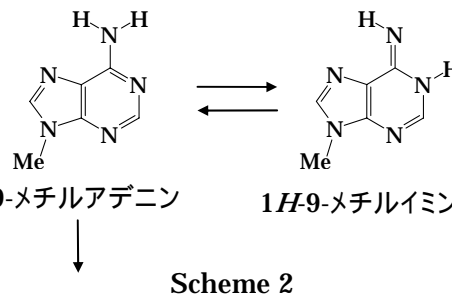


Fig. 3 9-メチルアデニンのスペクトル変化  
 (a) 長波長の照射 198 分 - 短波長の照射 22 分  
 (高波数側は縦軸を 0.17 倍に縮小)  
 (b) — 9-メチルアデニン, .....  $1H,9$ -メチルイミン

よって,  $1H,9$ -メチルイミン (Scheme 2) が生成し, 長波長の光照射で 9-メチルアデニンに戻ることがわかった. 一方, 9 位の窒素原子にはメチル基が結合しているため, アデニンのように水素原子が脱離することはなく, 9-ラジカルも 3-メチルアデニンも生成されず, 代わりに分解反応が進行することがわかった.

[1] S. Iizumi et al., *J. Mol. Struct.*, in press ; [2] L. Lapinski et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 9676 (2011).



9-メチルアデニンでも, 同様に, 短波長の光照射を 22 分おこなった後に長波長の光照射を 198 分おこなった. その結果を Fig. 3 (a) に示す. 長波長の光照射での生成物が上向きに, 短波長の光照射での生成物が下向きに現れている. 短波長の光照射に