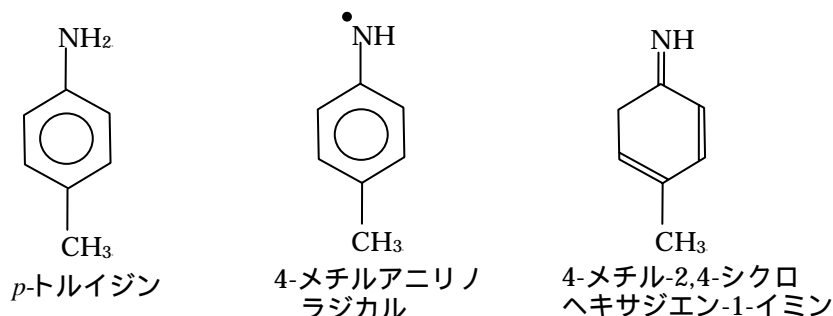


1P068 *p*-トルイジンの光反応についてのマトリックス単離赤外分光法
および量子化学計算による研究

(広島大QuLiS¹、広島大院理²) 赤井伸行¹、吉田弘^{1,2}、大野啓一²、相田美砂子^{1,2}

【序】我々はこれまでにマトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて有機化合物の光反応を研究してきたが、本研究では、DNA 突然変異誘導体である *p*-トルイジン(4-メチルアニリン)について研究を行った。アニリン類はアミノ基が DNA 塩基と直接結合することで突然変異を誘発すると報告されているが[1]、アニリン類の反応性やアミノ基と DNA の結合機構は明らかになっていない。そこで、マトリックス単離した *p*-トルイジンおよびその光反応生成物の反応機構と反応性について検討することを目的とした。

【実験方法】*p*-トルイジンを実験室で約 1500 倍に希釈し、12 Kまで冷却したCsI基板上に吹き付けマトリックス単離試料を作成した。赤外分光光度計 (Jasco, FT/IR-615) を用い、分解能 1 cm⁻¹、積算 100 回で赤外スペクトルの測定を行った。光反応の光源には超高圧水銀灯を用い、水フィルターおよび光学フィルターを用いて波長選択を行った。量子化学計算は下に示す 3 つの化合物について、Gaussian03 プログラムを用いて、密度汎関数法(DFT)のB3LYP/6-31++G**レベルで構造最適化と振動数計算を行った。



【結果と考察】マトリックス単離した試料に紫外光 (300 nm) を照射したところ複数の反応生成物のバンドが観測された。これらの光反応生成物はマトリックス試料をアニーリングすることで、2 種類の分子種に分けることができた。図 1(a)にマトリックス単離した *p*-トルイジンに紫外光を 30 分間照射した後、28 K のアニーリング前後で測定した差スペクトルを示す。上向き

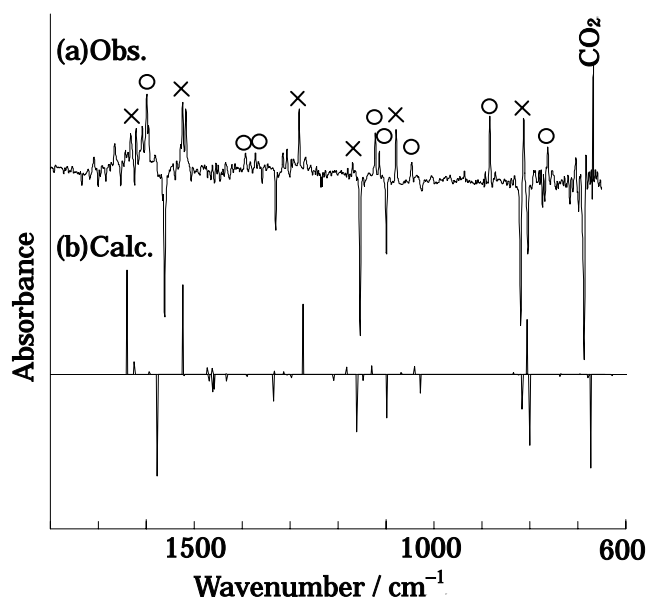


図 1 アニーリング前後の差スペクトル

のバンドはアニーリングによって生成した分子種であり、下向きのバンドは減少した分子種である。図 1(b)は DFT 計算によって得られた *p*-トルイジン (上向きのバンド) と 4-メチルアニリノラジカル (下向きのバンド) のスペクトルパターンである。下向きのスペクトルパターンは実測スペクトルとよく一致していることから、アニ

ーリングによって減少した分子種を 4-メチルアニリノラジカルと同定した。また、アニーリングによる生成物のうち×印をつけたバンドは、光照射前の実測値および DFT 計算との比較から *p*-トルイジンと同定した。一方、印をつけたバンドは 300 nm の紫外光照射によっても生成する分子種で 4-メチル-2,4-シクロヘキサジエン-1-イミンと同定された。4-メチル-2,4-シクロヘキサジエン-1-イミンにはイミノ基の水素原子の向きによって 2 つの異性体が存在する。図 2(a)は紫外光(300 nm)を 30 分照射後、 370 nm の光を 10 分間照射した

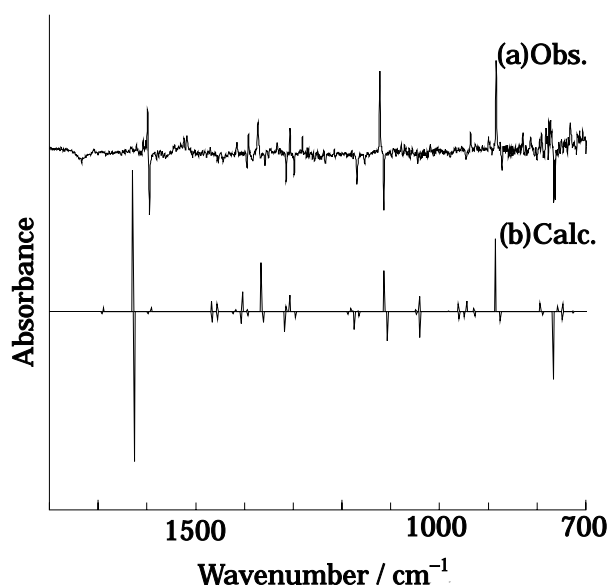


図 2 370 nm 照射前後の差スペクトル

前後の差スペクトルである。図 1 で 印をつけたバンドが増加する成分と減少する成分に分離できた。図 2(b)は 4-メチル-2,4-シクロヘキサジエン-1-イミンの 2 つの異性体のスペクトルパターンを上下向きに表示しており、実測の差スペクトルを精度よく再現している。すなわち、4-メチル-2,4-シクロヘキサジエン-1-イミンの 2 つの異性体間で光異性化が起きたことがわかった。また、続けて 300 nm 光を照射することで、もとの異性体に戻る光可逆異性化反応であることがわかった。

p-トルイジンは光照射(300 nm)によって水素原子が解離した 4-メチルアニリノラジカルと分子内水素原子移動による 4-メチル-2,4-シクロヘキサジエン-1-イミンを生じる。4-メチルアニリノラジカルは 28 K のアニーリングによって光解離した水素原子と再結合をして *p*-トルイジンおよび 4-メチル-2,4-シクロヘキサジエン-1-イミンを形成する。

p-トルイジンの光反応ではメチル基から水素原子が脱離した 4-アミノベンジルラジカルは観測できなかった。また、マトリックス単離した *p*-ジアミノベンゼンの光反応では中間体 4-アミノアニリノラジカルを経て *p*-キノンジイミンが生成するが[2]、*p*-トルイジンではメチル基からの 2 段階目の水素原子脱離は起きなかった。このことから、アミノ基はメチル基より光反応性が高いと考えられる。

【参考文献】

- [1] M. M. Marques, L. L. G. Mourato, M. T. Amorim, M. A. Santos, W. B. Melchior Jr., F. A. Beland, *Chem. Res. Toxicol.*, **10** (1997) 1266.
 [2] N. Akai, S. Kudoh, M. Nakata, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 6725.

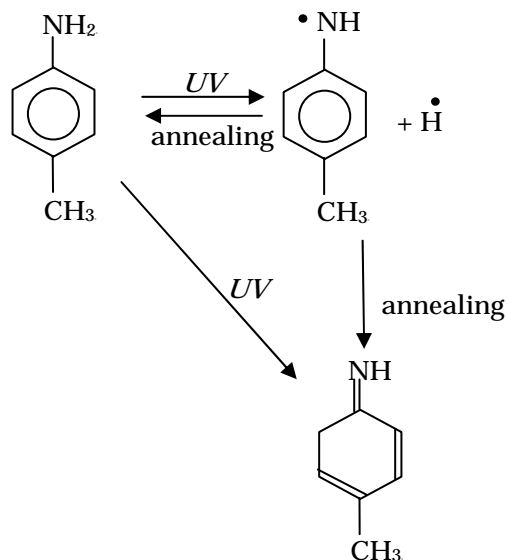


図 3 *p*-トルイジンの光反応機構