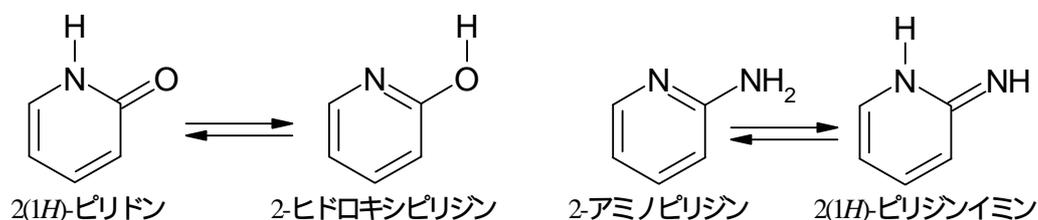


2-アミノ-5-メチルピリジンの光誘起アミノ-イミノ互変異性化反応

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

【序】シトシンなどの DNA 塩基には数種類の互変異生体が存在する。互変異生体はアデニン-チミンやシトシン-グアニンといった正しい塩基対間の水素結合形成を阻害して、その結果、DNA の変異を誘発すると考えられている。そのため、2(1*H*)-ピリドン / 2-ヒドロキシピリジン系に代表されるケト-エノール互変異性について、これまでに数多くの研究がなされてきた。その一方で、シトシンやアデニンではアミノ-イミノ互変異性も起こる可能性があるが、アミノ-イミノ互変異性についての実験的な知見はほとんど存在しない。そこで、我々は 2-アミノピリジン / 2(1*H*)-ピリジンイミン系について互変異性化の研究を行い、光誘起によるアミノ-イミノ互変異性化を見出した[1]。本研究では、メチル基の存在が分子反応や構造に特異的な影響を与えることから、5位をメチル置換したときの反応性を検討した。



【実験方法】2-アミノ-5-メチルピリジンを吹き付け管の途中に置き、そこでアルゴンガスと混合させた後、約 12 K に冷却した CsI 基板にマトリックス単離した。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。光励起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 Gaussian03 プログラムを用いて、密度汎関数法の B3LYP/6-31++G** レベルで構造最適化と振動数計算を行った。計算によって得られた赤外スペクトルと実測のスペクトルを比較することで光反応生成物の同定を行った。

【結果と考察】マトリックス単離直後の試料はアミノ体の 2-アミノ-5-メチルピリジンのみで、イミノ体の 5-メチル-2(1*H*)-ピリジンイミンは観測されなかった。これは量子化学計算によって得られた、アミノ体がイミノ体に比べて約 60 kJ mol⁻¹ 安定という結果と一致する。この試料に紫外光 (300 nm) を照射したところ、アミノ体が減少して光反応生成物のバンドが現れた。ここでの光反応生成物のスペクトルには複数の成分が含まれており、無置換体と同様に続けて 340 nm の光を照射することで、イミノ体のスペクトルを得ることができた。光 (340 nm) 照射後に測定したスペクトルから照射前を差し引いた差スペクトルと、計算スペクトルを図 1 に示す。計算スペクトルのうち上向きバンドはアミノ体で、下向きバンドはイミノ体である。計算スペクトルは実測スペクトルを精度良く再現している。すなわ

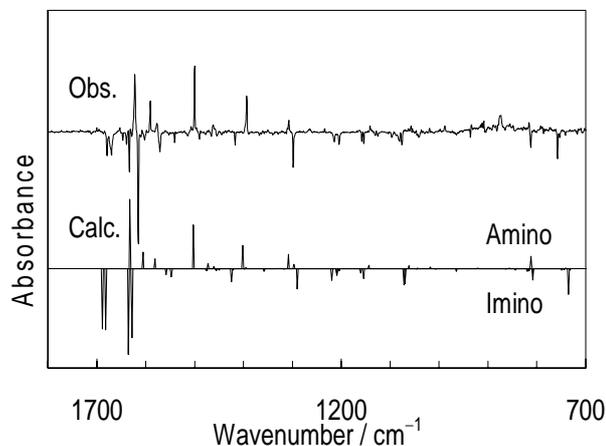


図 1 光照射前後の差スペクトルと計算

ち、340 nmの光照射でイミノ体からアミノ体へ異性化したことがわかる。したがって、2-アミノ-5-メチルピリジン / 5-メチル-2(1H)-ピリジンイミノは光誘起によって可逆的互変異性化反応を起こすことがわかった。

最初の紫外光照射後、340 nm 光を照射しないで、マトリックス温度を 28 K まで昇温させてアニーリングしたところ、新たな分子種のスペクトルが得られた。図 2 にアニーリング前後の差スペクトルを示す。計算スペクトルは2-アミノ-5-メチルピリジンのアミノ基から水素原子が一つ解離した5-メチル-2-ピリジンアミノラジカルである。この種のラジカルは無置換の2-アミノピリジンでは観測されなかったもので[1]、メチル基の効果によってラジカルが安定化した可能性がある。このラジカルはアニーリングすることで一度解離した水素原子と再結合して、2-アミノ-5-メチルピリジンを再生する。5-メチル-2-アミノピリジンの光反応機構を図 3 に示した。これと類似した反応機構は1-アミノ-4-メチルベンゼンでも観測している[2]。

最後に、マトリックス単離した2-アミノ-5-メチルピリジンを光励起すると、励起を止めた後も数秒のあいだ、りん光を発生させる。そこで、光励起しながらスペクトルを測定したところ、光照射中にだけ観測される光励起過渡種のスペクトルが得られた。図 4 の実測スペクトルは光照射中から照射前を引いた差から、さらに照射後にも観測できる光反応生成物を差し引いたスペクトルである。図 4 の計算スペクトル(上向き)は2-アミノ-5-メチルピリジンの最低電子励起三重項(T_1)状態である。計算値は実測スペクトルを良く再現していることから、ここで観測された光励起過渡種は2-アミノ-5-メチルピリジンの T_1 状態であることがわかった。当日はアミノ体の S_0 と T_1 の構造パラメータの比較なども行う。

【参考文献】

- [1] N. Akai, K. Ohno, M. Aida, Chem. Phys. Lett. in press.
 [2] N. Akai, H. Yoshida, K. Ohno, M. Aida, Chem. Phys. Lett. 403 (2005) 390-395.

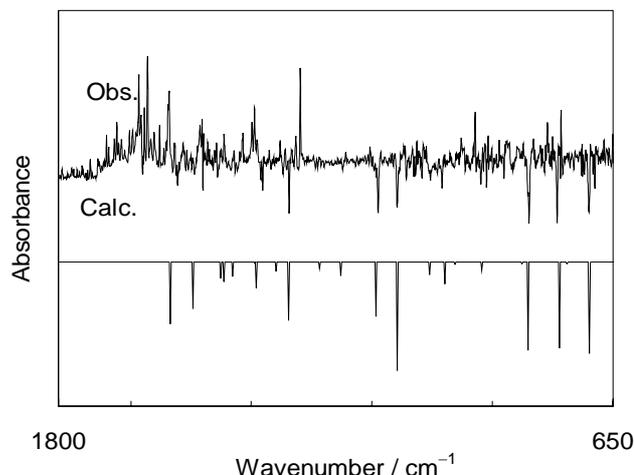


図 2 アニーリング前後の差スペクトル

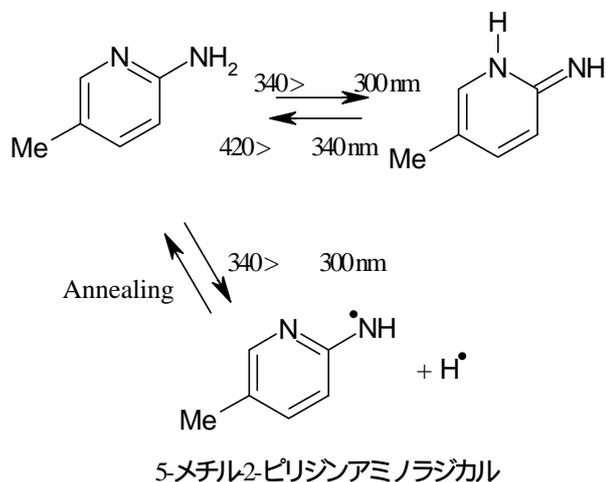


図 3 光反応機構

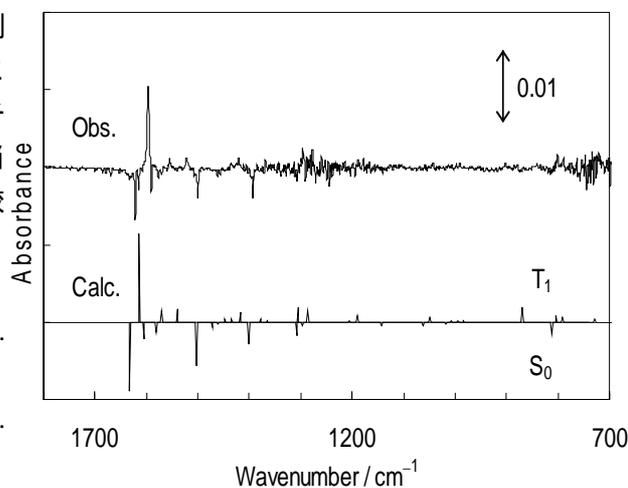


図 4 光励起過渡種のスペクトル