

4B06

4-アミノピリミジン/酢酸系におけるアミノ-イミノ互変異性化反応に関する研究

(東京電機大・工) ○北村 晃良, 藤本 明

【序】アミノピリミジン類や核酸塩基などの関連化合物におけるプロトン移動が伴うアミノ-イミノ互変異性化反応は、物理化学的および生物化学的に重要である。本研究ではUVおよび蛍光スペクトルを用いてn-ヘキサン中の4-アミノピリミジン(4APM)/酢酸(AcOH)系における、基底状態および励起状態のアミノ-イミノ互変異性化について検討した。また互変異性化について、さらに詳細な知見を得るため蛍光寿命の測定を行った。

【実験】UVスペクトルの測定には、日立製U-3410型分光光度計を用い、光路長1cmの石英セルで測定した。蛍光および励起スペクトルの測定には、日立製F-4010型蛍光分光光度計を用い、光路長1cmの石英セルで室温にて測定した。蛍光寿命の測定は、Ti:サファイアの波長可変レーザー分光装置を用いて行った。

【結果と考察】室温における4APM/AcOH系のUVおよび蛍光スペクトルの結果をFig. 1に示す。UVスペクトルの結果から、4APMは264nm, 229nmに吸収極大が観測され、AcOH濃度の増加に伴い長波長側へ移行することがわかった。また等吸収点が226, 246nm付近に認められた。これは4APMとAcOHが1:1でアミノ形水素結合体を形成していることが考えられた。蛍光スペクトルから353nmに発光極大(F1)が観測され、さらにAcOHの濃度の増加に伴い414nm付近に振動構造をもつ新しい蛍光(F2)が観測された。このF2はモデル化合物の3-メチル-4-(1H)-ピリミジンイミン(3M4PMI)の蛍光との比較からイミノ形互変異性体からの蛍光であることが示された。

4APM, 4APM/AcOH系のイミノ形互変異性体およびイミノ体のモデル化合物(3M4PMI)について蛍光寿命と量子収率の測定を行い、Table 1, Fig. 2, およびFig. 3に示す。F1およびF2について蛍光寿命はそれぞれ98psおよび73psであった。一方、2APおよび2AP/AcOH系におけるF1_{2AP}およびF2_{2AP/AcOH}の蛍光寿命はそれぞれ1.4nsおよび3.2nsであり、2APに比べ2AP/AcOH系のイミノ形互変異性体が長いことが報告されている⁽¹⁾。このことは2AP/AcOH系の互変異性化反応について、段階的なダブルプロトントランスファーであるため寿命が延びたと考えられる。一方、今回の我々の4APM/AcOH系では4APMに比べ4APM/AcOHのイミノ体からの蛍光寿命の方が短かった。このことは4APM/AcOH系でのダブルプロトントランスファーは励起1重項状態において協奏的に起こっていると考えられる。また、3M4PMIの蛍光寿命は19psであり非常に短かった。励起1重項状態において4APM/AcOH系のイミノ形は水素結合により平面性を維持しているが、3M

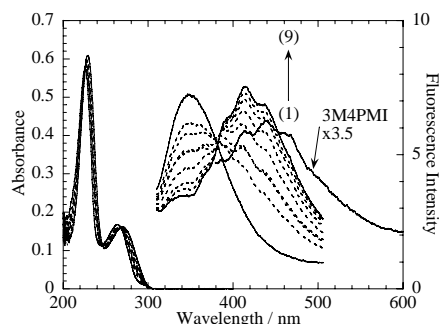


Fig. 1. The UV absorption and fluorescence spectra of the 4APM/AcOH systems in hexane at 20°C.

Concentration of 4APM: $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$;
Concentration of AcOH (mol dm^{-3}): (1) 0 ~ (9) 1.0×10^{-2} ;
Concentration of 3M4PMI: $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.
Excitation wavelength: 263 nm for the 4APM/AcOH system and 323 nm for the 3M4PMI.

4PMIはゆがんだ構造であるため、 S_n, π^* と $S\pi, \pi^*$ のmixingが起こり無輻射失活が増大したものと考えられる。MPIの蛍光寿命(43ps)よりも短いのは3M4PMIの蛍光量子収量($\phi_{3M4PMI} = 9.3 \times 10^{-6}$)はMPI($\phi_{MPI} = 3.7 \times 10^{-5}$)に比べ非常に小さいことから理解できる。

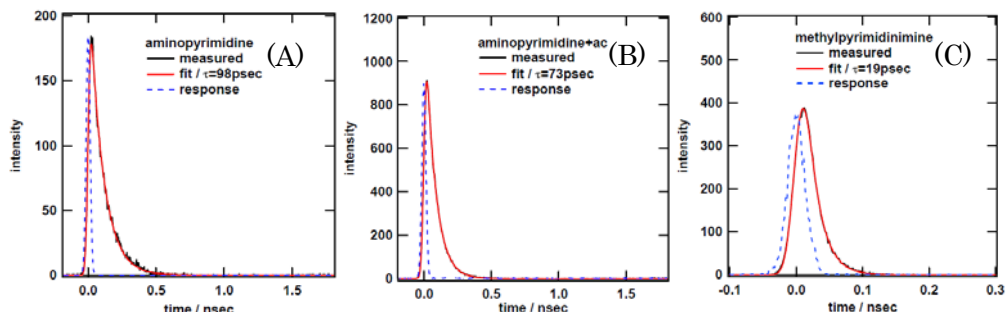


Fig. 2. The time dependent fluorescence of 4APM(A), imino-tautomer of 4APM/AcOH system (B), and imino-model compound (C), respectively.

Table 1 The fluorescence quantum yields (ϕ_f) and the fluorescence decay times (τ) of 4APM, 4APM/AcOH, 3M4PMI, 2AP, 2AP/AcOH, and MPI in n-hexane at room temperature.

	Compound					
	4APM	4APM/AcOH	3M4PMI	2AP	2AP/AcOH	MPI
ϕ_f	1.1×10^{-3}	8.8×10^{-4}	9.3×10^{-6}	4.3×10^{-2}	9.4×10^{-3}	3.7×10^{-5}
τ (sec)	9.8×10^{-11}	7.3×10^{-11}	1.9×10^{-11}	1.4×10^{-9}	3.2×10^{-9}	4.3×10^{-11}

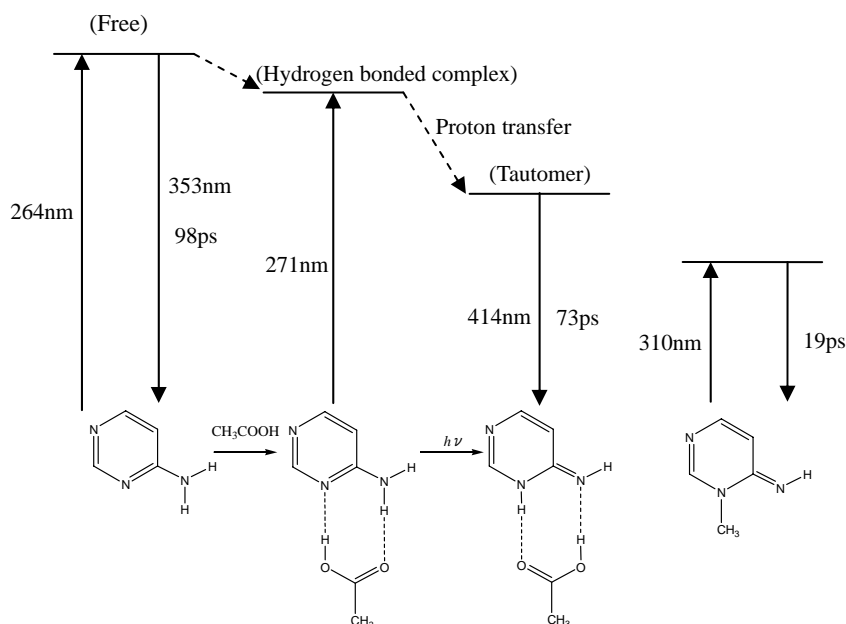


Fig. 3. Schematic energy diagram illustrating the dynamic of the excited-state double-proton transfer of the 4APM/AcOH system with the imino-model compound.

【参考文献】(1) H. Ishikawa, K. Iwata, and H. Hamaguchi, J.Phys. Chem. A, **106**, 2305(2002).