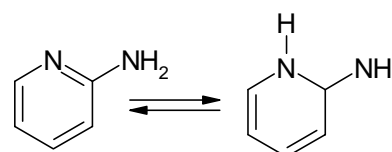


マトリックス単離した 2-(メチルアミノ)ピリジンの光異性化

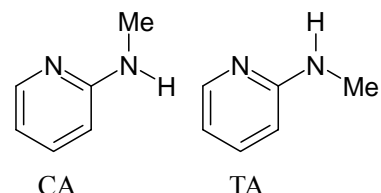
(広島大QuLiS¹, 広島大院理²) 赤井伸行¹, 大野啓一², 相田美砂子^{1,2}

【序】分子の異性化反応は生体内でも頻繁に生じており、生体システムの維持や機能発現に重要な役割を果たしている。特に、DNA 塩基の互変異性化は突然変異の原因になると考えられている。そのため、互変異性化の研究は実験・理論を問わず広くなされてきた。なかでも、2(1*H*)-ピリドン/2-ヒドロキシピリジン系を DNA 塩基のモデルとしたケト-エノール互変異性化の研究例は多い。

しかし、ケト-エノール互変異性化と同様に、DNA 塩基で起こると考えられるアミノ-イミノ互変異性化の研究例は極めて少ない。そこで、最近、我々は 2-アミノピリジン/2(1*H*)-ピリジンイミン系(Scheme1)に着目して、マトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を併用した研究を行ない、その光異性化機構を明らかにした[1,2]。一方、ほとんどすべてのアミノ酸やポリペプチドは回転可能な結合軸を持っているために、回転異性化することで多数のコンホメーションが発生し、それが多様な機能の発現に関与している。DNA 鎖にも多くの回転軸が存在しており、多数のコンホメーションが可能である。そこで、本研究では互変異性化と回転異性化が共に起こる可能性のある 2-(メチルアミノ)ピリジン (Scheme2)を DNA 塩基のモデル分子として用いて、光励起



Scheme1: アミノ-イミノ互変異性



Scheme2: 2-(メチルアミノ)ピリジン

による互変異性化と回転異性化機構を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】2-(メチルアミノ)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照射波長選択を行った。量子化学計算はGaussian03 プログラムを用いて、密度汎関数(DFT)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。計算によって予想された赤外スペクトルと、実測による赤外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】2-(メチルアミノ)ピリジンのアミノ体にはメチルアミノ基の向きによって 2 つの回転異性体(TAとCA : Scheme2)が存在する。DFT計算の結果はTAがCAより約 1.4 kJ mol⁻¹安定であり、回転異性化障壁は 37.1 kJ mol⁻¹であった。また、マトリックス単離直後に測定したスペクトルから、室温ではTAとCAが混在していることが確

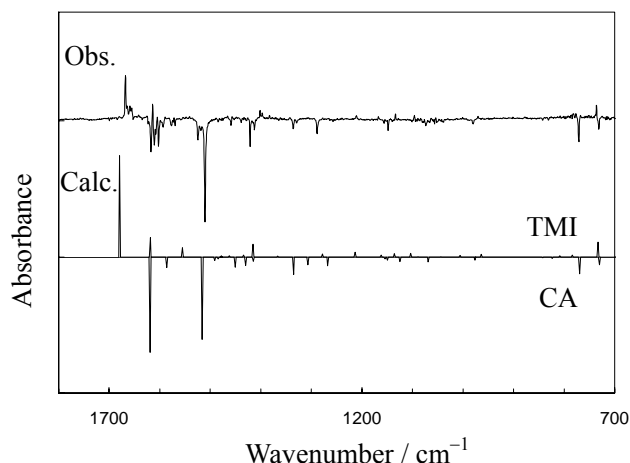


図1: 紫外光照射前後の差スペクトル

かめられた。続いて、紫外光を試料に照射したところ、反応が生じた。図1に紫外光照射($\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$, 30 min)前後の差スペクトルを示す。下向きに現れた実測のバンドは光反応によって減少した成分であり、計算によるスペクトルと比較することで、CAであるとわかった。また、紫外光照射時間を長くすることでTAの減少も確認された。増加した成分は、メチルアミノ基の窒素と結合していた水素原子が、ピリジン環の窒素に移動した*N*-2(1*H*)-ピリジニリデンメタンイミン(TMIとCMIが共存：Scheme3)であることがわかった。一方、メチルアミノ基のメチル基が移動することによって生じる1-メチル-2(1*H*)-ピリジンイミンに由来するバンドは観測されなかった。

最初の紫外光照射に続いて、より長波長の紫外光照射($\geq 340 \text{ nm}$, 5 min)を行なった。その結果、TMIが減少してTAが増加する差スペクトルが得られた(図2)。すなわち、TMIからTAへの逆互変異性化反応が進行することが明らかとなった。その一方で、この波長の紫外光照射を長時間続けても、CAに由来するバンドの増加はまったく観測されなかった。

本研究で明らかとなった2-(メチルアミノ)ピリジンの光反応機構をScheme3に示す。マトリックス単離直後では、TAとCAは室温における熱平衡状態として共存している。最初の紫外光($320 > \lambda \geq 300 \text{ nm}$)照射によって、TAは分子内水素移動を起こしてTMIが生成する。また、TAとCAはこの励起波長における光平衡状態となっているため、照射初期ではCAからTAへの回轉異性化が進行して、CAの減少だけが観測された。また、これまでのアミノ-イミノ互変異性化の研究結果[1,2]から、TMIとCMIも照射波長に依存した光平衡状態となっていることが予想される。続いての $370 > \lambda \geq 340 \text{ nm}$ 光照射ではTMIからTAに逆互変異性化反応が進行する。2-(メチルアミノ)ピリジンの可逆的互変異性化は、他の2-アミノピリジン類と同様に、電子励起状態から振動緩和を経て基底状態へ緩和していく過程で進行すると考えられる。また、2回目の紫外光照射で生成したTAは $370 > \lambda \geq 340 \text{ nm}$ 域に吸収はなく、電子励起状態に励起されないために、TAからCAへの回轉異性化は起こらずCAは生成しない。

【参考文献】[1] N. Akai, K. Ohno, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.* **413** (2005) 306.

[2] N. Akai, T. Harada, K. Shin-ya, K. Ohno, M. Aida, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 6016.

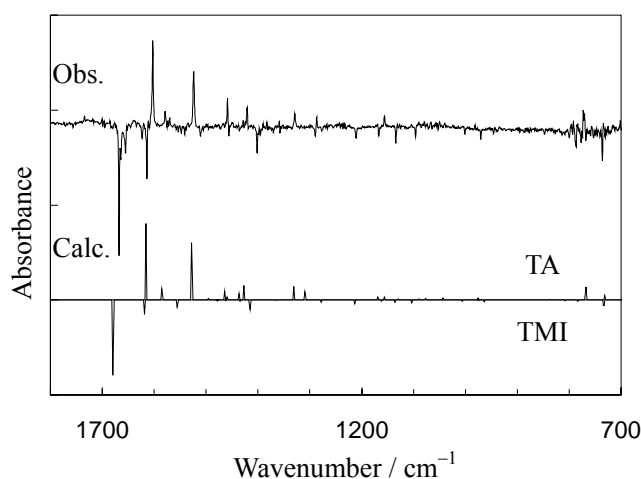
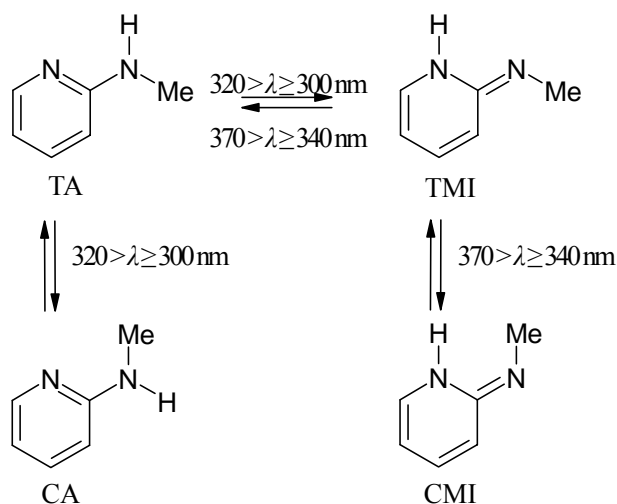


図2: 紫外光照射(2回目)前後の差スペクトル



Scheme 3: 2-(メチルアミノ)ピリジンの光反応機構