

(広島大QuLiS<sup>1</sup>・広島大院理<sup>2</sup>)赤井伸行<sup>1</sup>・吉田弘<sup>1,2</sup>・大野啓一<sup>2</sup>・相田美砂子<sup>1,2</sup>

【序】アニリンなどの芳香族アミンの多くには DNA 突然変異誘発性があることが指摘されているが、芳香族アミン自身の反応性や反応中間体の性質などは明らかになっていない。そこで、低温希ガスマトリックス単離赤外分光法と分子軌道法計算を用いて、芳香族アミンの光反応機構や反応性を明らかにすることを目的とした。

【実験】試料にはトルイジン (メチルアニリン) およびジアミノベンゼンを用いた。試料蒸気をアルゴン気体で約 1500 倍に希釈して、12 Kまで冷却したCsI基板に吹きつけマトリックス試料を作成した。FTIRを用いて分解能 1 cm<sup>-1</sup>、積算回数 100 回で赤外吸収スペクトルを測定した。分子軌道法計算は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 *p*-トルイジンに紫外光 (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。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(+)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)と 4-メチルアニリノラジカル(下向き)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、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。本研究により明らかになった *p*-トルイジンの光反応機構を図 2 に示す。当日は他の芳香族アミンについても報告する。

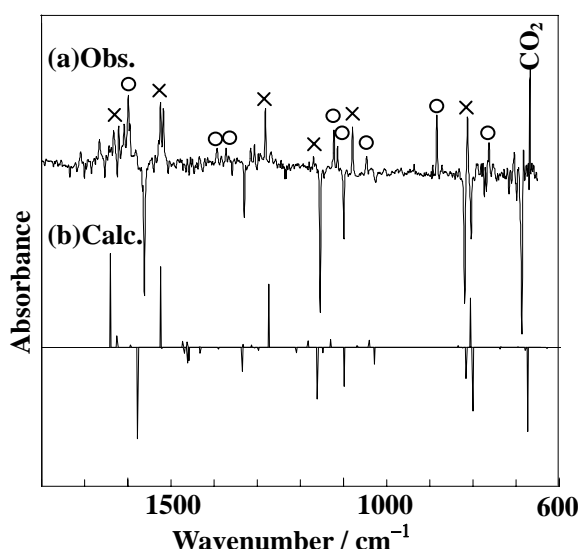
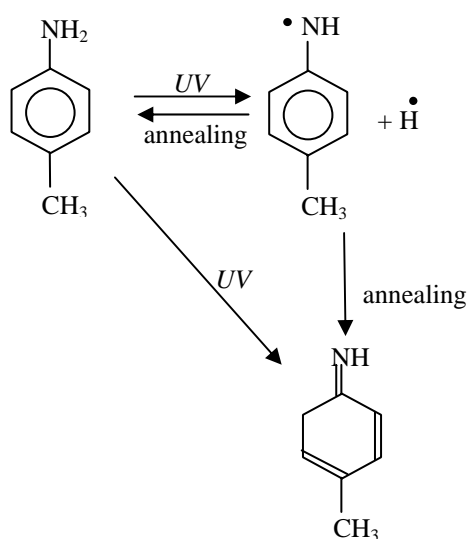


図1 アニーリング前後の差スペクトル

図2 *p*-トルイジンの光反応機構