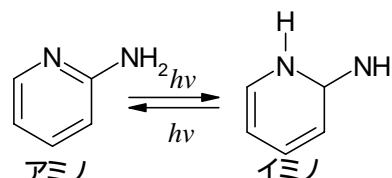


## 2B1a 2-アミノピリジン類のアミノ-イミノ互変異性

(広島大QuLiS<sup>1</sup>、広島大院理<sup>2</sup>)

赤井伸行<sup>1</sup>・大野啓一<sup>2</sup>・相田美砂子<sup>1,2</sup>

【序】DNA 突然変異の発生機構の1つとして、紫外光によるDNA塩基の互変異性が挙げられる。例えば、シトシンには4つの互変異性体が存在し、紫外光照射によって他の互変異性体に異性化することで、突然変異が生じると考えられている。こうしたDNA塩基の互変異性にはエノール-ケトン間とアミノ-イミノ間の2種類が起こりうるが、これまでのところ、アミノ-イミノ間の互変異性に関する報告は極めて少ない。そこで、本研究では2-アミノピリジン類を用いて、光励起によるアミノ-イミノ互変異性化機構 (Scheme 1) を解明することを目的とした。



【実験】試料には2-アミノピリジン、5-メチル-2-アミノピリジンおよび2-(メチルアミノ)ピリジンを用いた。試料気体をアルゴンで希釈した後、約13 Kに冷却した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。量子化学計算は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2-アミノピリジンに紫外光(≥300 nm)を照射したところ、照射前後のIRスペクトルに変化が現れた。図1に紫外光照射前後の差スペクトルとDFT法によって得られたアミノ体とイミノ体の計算スペクトルを示す。上向きのバンドが光反応生成物に由来するバンドである。

実測スペクトルを計算スペクトルと比較検討することで、2-アミノピリジンからイミノ体である2(1*H*)-ピリジンイミンが生成することがわかった。また、生成したイミノ体に光照射(≥340 nm)すると、もとのアミノ体が再生する。すなわち、2-アミノピリジンと2(1*H*)-ピリジンイミン間での可逆的な光誘起互変異性が進行することが明らかとなった[1]。同様の可逆的光誘起互変異性は5-メチル-2-アミノピリジンや2-(メチルアミノ)ピリジンにおいても確認できており、その詳細については当日報告する。

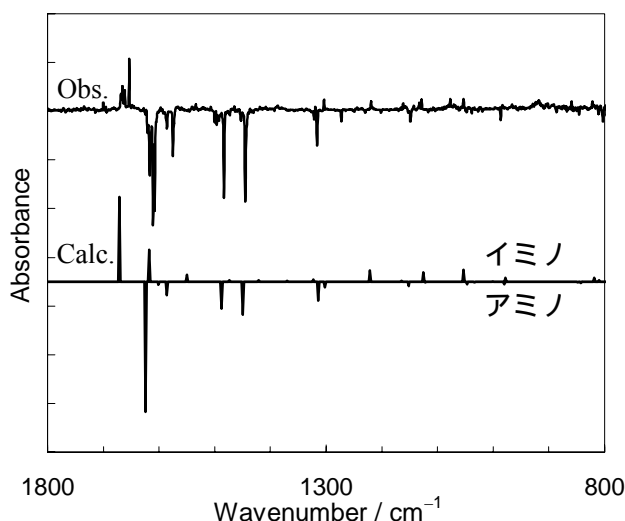


図1: 2-アミノピリジンの紫外光照射前後の差スペクトルと計算スペクトル

【参考文献】 [1] N. Akai, K. Ohno, M. Aida, Chem. Phys. Lett. **413**, 306-310 (2005).