

2C2b

赤外分光法による 2-Pyridone の希薄溶液中における会合挙動の研究

(広島大院理)

○長谷川 傑・勝本 之晶・赤井 伸行・相田 美砂子・大野 啓一

【序】ウラシルやチミンの keto-enol 互変異性は自然界ではまれにしか起こらないが、突然変異の原因となる可能性が指摘されており、非常に興味が持たれている。2-pyridone はこれら核酸塩基のモデル化合物としてよく用いられており、その互変異性に関する研究も数多く報告されている。低温マトリックス単離状態やガス中では、2-pyridone の keto 型(2-pyridone)、enol 型(2-hydroxy pyridine)がともに存在し、光などの外部刺激によって異性化するという報告がある¹⁾。一方、溶液状態においては keto 型が非常に安定であり、enol 型としてはほとんど観測されていない。また、2-pyridone は、溶液中で水素結合を介して安定な会合体を形成することが知られている。量子化学計算からは、非局性溶媒中では keto 型と enol 型が両方存在し、結晶中および極性溶媒中では keto 型の方がかなり多く存在していることが予想されている²⁾。本研究では、溶液中における 2-pyridone の会合および異性化を赤外分光法および量子化学計算によって詳細に調べた。

【実験】0.2wt%の CCl₄ 中で 2-Pyridone の赤外スペクトルを測定した。装置は Bruker 社の IFS86、Detector は DTGS を用いた。窓板は CaF₂、厚さは 0.05mm、5mm のセルを用いた。セルの温度は Peltier 駆動型の温度コントローラを用い、25-70°C まで温度変化させた。また、量子化学計算には Gaussian03 を用い構造安定化と振動数の計算を行った。

【結果】図1で観測される 3300cm⁻¹ 以下に観測される複雑な構造を伴うブロードなバンドは、会合体の N-H や C-H の振動伸縮バンドによるものと考えられる。3411 cm⁻¹ のバンドは、モノマー由来の N-H 伸縮振動である。これは、低温マトリックス単離赤外法および量子化学計算によって確認された。温度が高くなると 3411 cm⁻¹ のバンド強度が大きくなり、会合体が解離してモノマーが増えることを示唆している。図2では、1682 および 1660 cm⁻¹ 近傍に C=O 縮振動に帰属できるバンドが2本見られる。1682 cm⁻¹ のバンドは温度が上昇するにつれて相対強度が増加し、1660 cm⁻¹ のバンドの相対強度が減少する。したがって、上述の N-H 伸縮バンドの温度変化とあわせて考えると、1682 cm⁻¹ のバンドはモノマー由来であると帰属される。また、低波数領域(1640 cm⁻¹ ~)で観測されるバンドと量子化学計算の結果を比較することで、会合体のバンドは ring 型のダイマーに起因することが明らかになった。さらに、図1に見られるように、40°C 以上では 3560 cm⁻¹ のバンド強度が増加した。このバンドは enol 型モノマー由来の OH 伸縮振動に帰属することが出来る。CCl₄ 溶液中の 2-pyridone は温度上昇によって水素結合が切れ、さらにそれらがケト-エノール互変異性を起こした可能性がある。

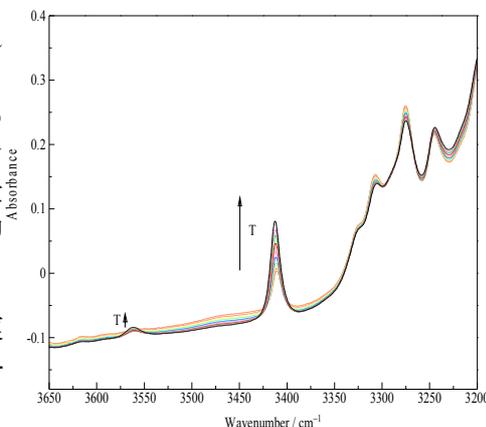


図1 濃度: 3×10^{-2} M (CCl₄)、セル厚 5mm
2-Pyridone の 3650-3200cm⁻¹ の赤外スペクトル

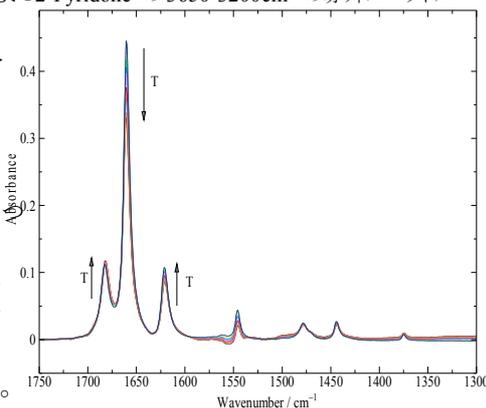


図2 濃度: 3×10^{-2} M (CCl₄)、セル厚 0.05mm
2-Pyridone の 1750-1300cm⁻¹ の赤外スペクトル

- 1) M. J. Nowak, L. Lapinski, J. Fulara, A. Les, and L. Adamowicz, *J.Phys.Chem.* 96(1992), 1562-1569
- 2) A. Fujimoto, K. Inuzuka, and R Shibata, *Bull. Chem. Soc.* 54(1981),2802-2806