

天然染料ウコンのモデル化合物の計算化学の一例

高木 秀明^{1,2}

天然染料ウコンの主成分であるクルクミンの量子化学計算をおこない、最適な計算方法を探索した。計算は、構造最適化計算の収束と振動計算による虚数の振動数結果の有無を判断材料にして、基底系を変える、置換基を換えてモデル化合物とすることにより、量子化学計算で多用されるB3LYP密度汎関数法、6-31G(d)基底で構造最適化の収束と虚数の振動数が無い結果が得られた。X線構造解析で得られた(実験値)クルクミンの直鎖炭素-炭素共役結合の原子間距離やベンゼン環平面と共役結合との二面角を初期構造として入力することで、最終結果が得られた。初期構造は、量子化学計算を行う上で重要とされているが、実験値が今回の計算では、最適な初期構造であった。実験値と最適化計算結果で見られる化学構造の違いは、クルクミン中の片方のベンゼン環部分と直鎖炭素-炭素結合との二面角が、実験値では154.9°、計算値では179.9°であり、もう片方のベンゼン環部分とあわせて同一平面になるということである。

1 はじめに

著者は過去に天然顔料のモデル化合物として、硫酸銅5水和物の構造最適化計算[1]と励起状態の計算[2]を報告している。これらの結果と可視-紫外吸収スペクトル法にて測定されたデータとの比較により、物性に対する考察が深まる可能性があると考えている。

固体の状態にある分子は、量子化学計算の対象として構造化学的な実験値との比較がしやすい。一般に染料は、水などの溶媒に溶解した溶液状態で使用されるが、溶液を紙や布に染めた場合、固体の状態でも可視-紫外吸収スペクトルや蛍光スペクトルで分子の構造や物性が評価できることが予想される。染色を良くするために用いられる媒染剤や紙や布の主成分の高分子化合物との相互作用などもモデル化合物を想定し、量子化学計算から物性の予測値と実測値との一致の具合を検討すれば、相互作用の様子を明らかにできると推察している。

この研究ノートでは、可視-紫外領域の吸収スペクトルや蛍光スペクトルの物性と理論化学的な計算結果とを組みわせるために両方のスペクトルが得られる天然染料を対象にした量子化学計算の試みを報告する。天然染料の中でもウコンから単離されて販売・流通されているクルクミンを対象とした。量子化学計算は、第一原理計算で多用される密度汎関数法のB3LYP法を用いることとした。第一原理計算では、対象分子の原子(元素)とその分子構造(原子間距離、角度、二面角などの3次元の座標)と基底関数を用いて、近似的に方程式を解いていくため、実験的なパラメータなどは一切入っていない。純粋に数学的な計算を行い収束した構造と実験値を比較し、その収束条件にある分子軌道や電子の分布状態を調べることを目的とする。クルクミンは、ベンゼン環を8つの直鎖の炭素-炭素結合で結んだ構造をしている。形式的に8つの結合中3つの炭素-炭素二重結合と1つのカルボニル基が交互にあるため、共役している結合と考えている。原子間距離が炭素-炭素単結合((例)エタン:154 Å)と炭素-炭素二重結合((例)エチレン:134 Å)の間の値を持つこととなる。単結合と二重結合の中間の結合をもつベンゼンの炭素-

炭素結合は 1.39 Å である [3]。

2 天然染料ウコンのモデル化合物の計算

2.1 モデル化合物選定について

ウコンの発色成分であるクルクミンは、図 1 に示した化学構造である [注 1]。化学構造式から分子モデルを作成し、GaussView 5.0 で再度構造を確認した。原子間距離（結合長）、結合角と二面角は、既定値を用いた。ヒドロキシ基（-OH）の水素原子は、カルボニル基（-C=O）のほうに向け、カルボニル基の酸素原子との相互作用しているように配置した [注 2]。

そして最終的に図 2 で示した構造を初期構造として構造最適化と振動計算を行い、最適構造を探索できた。「2-2. 最適化構造を得るまでの計算方法の探索」で述べるが両端のベンゼン環の置換基であるメトキシ基内の振動に由来する虚数の振動数が計算結果として現れたため、メトキシ基（-OCH₃）からメチル基（-CH₃）に変えた。この構造をモデル化合物と呼ぶ。

2.2 最適化構造を得るまでの計算方法の探索

量子化学計算は、Gaussian09W の計算パッケージ [4] を用いておこなった。

クルクミンの構造は、両端のベンゼン環の間に直鎖の炭素原子が 7 個あり、3 つの炭素-炭素二重結合と 1 つのカルボニル基があるため、分子全体の各結合が共役した状態である。分子全体に電子が広がった状態を想定し、密度汎関数法 B3LYP を使用することとした [注 3]。クルクミンは分子内にヒドロキシ基を持つことから、孤立電子対を考慮しつつ有機化合物の計算で多用される 6-31G(d) 基底に diffuse 関数加えた 6-311++G(d,p) 基底で検討することとした [注 4]。初期構造を分子モデルからスタートしたために、最初にハートリック（HF）法で最適化構造を得ようとしたが、収束しなかった。

基底を 6-31+G(d,p) にして、計算に使用する基底の数を少なくし、B3LYP 法で計算をおこなったが、この場合も収束しなかった。

構造最適化計算が収束するようにスプリットバレンス基底系の最小の基底 3-21G を用いて HF 法で計算をおこなった。構造最適化が収束し、その後の振動計算で、最適化収束条件が適切かを調べた。6 つの虚数の振動数が結果としてあらわれた。虚数を持つ振動を GaussView 5.0 のアニメーション機能を用いて調べたところ、そのうちの 1 つが炭素-炭素の直鎖の炭素原子に結合しているヒドロキシ基の酸素-水素結合の振動に由来していた。そこで、酸素-水素結合がカルボニル基の酸素原子と反対向きとなっているのを酸素原子のほうに向けることとした。残りは、両ベンゼン環の置換基である 2 つのメトキシ基のそれぞれの炭素-酸素結合に関係する振動も虚数の振動数が計算結果としてあらわれていた。

直鎖炭素原子に結合しているヒドロキシ基の酸素-水素結合をカルボニル基のほうに向いた構造で 3-21G を基底として HF 法で計算した。4 つの虚数の振動数が結果としてあらわれた。GaussView 5.0 のアニメーション機能で確認したところ先に述べたメトキシ基の炭素-酸素結合に関係する振動であった。そこでメトキシ基と結合しているベンゼン環の炭素、メトキシ基の酸素、炭素、水素について、C-O-C-H の原子間の二面角を計 2 か所それぞれ固定し、3-12G を基底として、HF 法で計算をおこなった。構造最適化計算は、収束しなかった。

メトキシ基由来の虚数の振動数を持つ振動を二面角を固定することで、虚数の振動数が無い計算結果を試みたが収束しなかった。そこでメトキシ基のメチル基部分を水素に換えたヒドロキシ基で計算を試みることにした。基底関数に 3-21G を用い、HF 法で計算をおこなった。構造最適化計算は収束し、虚数の振動数があられない振動計算の結果を得た。

メトキシ基をヒドロキシ基に換えた場合、構造最適化計算が収束し、虚数の振動数を持たない計算結果となった。しかしながら、計算上 1 分子しか取り扱わないが、1 つのベンゼン環あたり隣あった 2 つのヒドロキシ基から水素原子が脱離する反応がみられたり、隣あった分子間同士が水素結合し、二量体のような構造をもったりなど現実的な 1 分子の存在が予見できないと思われる。そこでヒドロキシ基をさらにメチル基に換えて計算を試みた。基底に 3-21G を用い HF 法で計算をおこなった。構造最適化計算は、収束し、虚数の振動数はあられなかった。

構造最適化、振動数計算に最適な初期構造が得られたので、基底系にさらに大きな軌道を与えることができるスプリットバレンス系基底を適用することにした。基底に 6-31G(d) を用い、HF 法で計算をおこなった。構造最適化計算の途中、分子軌道係数が大きすぎるという意味の警告 (Warning!!) が表示された。構造最適化計算は、収束し、虚数の振動数はあられなかった。

警告の原因が電子の分布にあると想定し、計算方法を B3LYP 法に換え、同じ基底 6-31G(d) で計算をおこなった。計算途中、HF 法の時と同じく、分子軌道係数が大きすぎると警告が表示された。構造最適化計算は、収束し、虚数の振動数はあられなかった。なお、構造最適化が完了した時のエネルギーは、HF 法の時より、6.85 Hartree 低く (=安定) になった。この差は、計算方法による差であると考えている。

警告の原因が電子の分布にあると想定し、6-31G(d) 基底に diffuse 関数を付け加えた 6-31G+(d) を用いて B3LYP 法で計算をおこなった。構造最適化計算の途中、分子軌道係数が大きすぎるという意味の警告 (Warning!!) が表示された。構造最適化計算は、収束し、虚数の振動数はあられなかった。

炭素原子や酸素原子に 6-31G(d)、水素原子に 3-21G の基底を与え、B3LYP 法で計算をしたところ、警告は出ずに構造最適化計算が収束した。振動数計算では、40 の虚数の振動数があられた。このように炭素および酸素原子に対して水素原子に異なる基底を適用する方法も適切でないと判断した。

基底を 3-21G にして、B3LYP 法で計算したところ、警告は出ず、構造最適化計算は収束し、虚数の振動数もあられなかった。計算結果の最適化構造を実験値 (X線構造解析結果)[5]と比較検討したところ、直鎖部分の原子間距離に大きな差がみられることから、初期構造から最適化構造に至るまでの計算では、実験値に到達していないと考えた。構造最適化計算や振動数計算では、収束あるいは虚数の振動数無しという計算結果が得られているが、実在する実験値とは異なることから、計算に用いた初期構造から計算過程において実験値にいたるような構造の変化を経ていると考えられる。

そこで初期構造に実験値を用いることとし、直鎖の炭素に関係する炭素原子間距離、C4 - C7 を 1.476 Å、C7 - C8 を 1.323 Å、C8 - C9 を 1.463 Å、C9 - C10 を 1.401 Å、C10 - C11 を 1.391 Å、C11 - C12 を 1.452 Å、C12 - C13 を 1.328 Å、C13 - C14 を 1.456 Å[注 5]とし、また、ベンゼン環と直鎖の間の二面角 C3 - C4 - C7 - C8 を 154.90°、C19 - C14 - C13 - C12 を 4.20°とそれぞれ文献 [5] の値を入力し、初期構造とした (原子のナンバリングは図 2 参照)。これらの距離を固定しないまま基底を 6-31G(d)、B3LYP 法で計算をしたところ警告は出ず、構造最適化計算も収束し、虚数の振動数もあられなかった。初期構造と

計算結果の最適化構造とを比較すると、初期構造（実験値）では、図3の右側のベンゼン環の平面が直鎖の部分の平面と同一平面にはないが（二面角は 154.9°である。）、構造最適化構造では同一平面にある（二面角は 179.9°である。図4）。結晶中では、分子のパッキングの影響が出て、環が直鎖との平面からずれた状態に置かれているものと推測される。直鎖部分の各炭素-炭素間の原子間距離は最大で 0.04 Å (C9-C10) と実験値より長い計算結果となった（表1）。

表1 初期構造と構造最適化構造

	初期構造	最適化構造**
原子間距離 / Å		
C4-C7	1.476	1.461
C7-C8	1.323	1.350
C8-C9	1.463	1.474
C9-C10	1.401	1.441
C10-C11	1.391	1.382
C11-C12	1.452	1.453
C12-C13	1.328	1.352
C13-C14	1.456*	1.458
二面角 / °		
C3-C4-C7-C8	154.90	179.99
C19-C14-C13-C12	4.20	-0.02

*[注 5]参照

**計算結果の小数点以下は、初期構造の値にあわせまらめている

2.3 計算結果の考察

この研究ノートで対象としているのが有機化合物であり、結晶構造を得るのが難しい化合物もあるので、クルクミンの初期構造を化学構造式から描画し、分子モデルに置き換えて、初期構造とした。有機化合物で多数の報告例のある 6-31G(d) 基底での計算を試みたが、虚数の振動数が無い計算結果が得られなかったため、虚数の振動数由来の結合などを調整しながら収束する初期構造を検討していった。クルクミンのベンゼン環の置換基のメトキシ基をメチル基に換え、最終的に X 線構造解析で得られた直鎖部分の構造を初期構造に取り入れることで、途中で警告が出ずに構造最適化計算が収束し、虚数の振動数が無い計算結果が得られた。量子化学計算の収束には初期構造の設定が重要であると言われている [6]。改めて初期構造の設定を適切にする必要があることが分かった。結晶構造の報告がある場合は、それらを初期構造に採用し、その後、収束しない場合は、構造を検討するほうが良いと思われる。

3 まとめ

天然染料ウコンの主成分であるクルクミンについて、構造最適化計算と振動数計算をおこない、計算結果の検討をおこないながら、基底に 6-31G(d)、密度汎関数法の B3LYP 法にて収束する初期構造を探索した。X 選構造解析結果の報告にある（実験値）直鎖炭素-炭素結合の原子間距離とベンゼン環平面との二面角を初期構造とすることで、計算が収束した。実験値と計算結果を比較検討したところ、直鎖部分の炭素-炭素結合の原子間距離が計算結果のほうがより長く、二面角は、ほぼ同一平面という結果になった。二面角だけで考えると 1 分子では、同一平面のほうが最安定な構造である。結晶中では、隣あった分子との配列の仕方、二面角が平面より角度をもってパッキングされたものと考えられる。

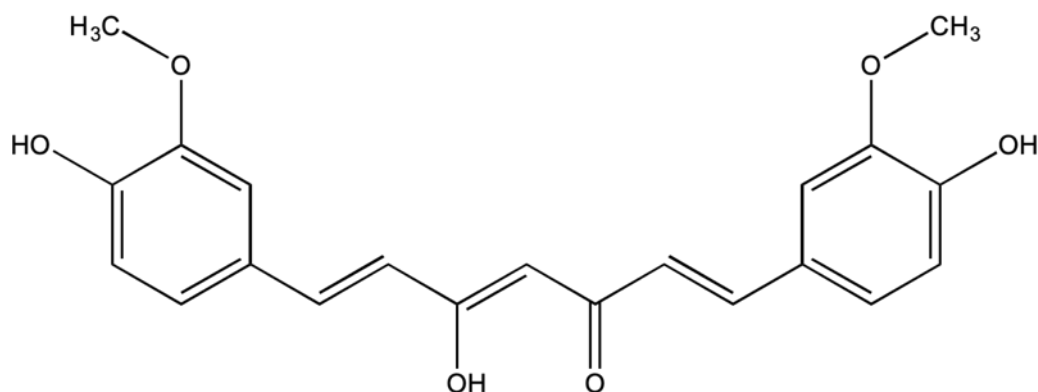


図1 クルクミンの化学構造

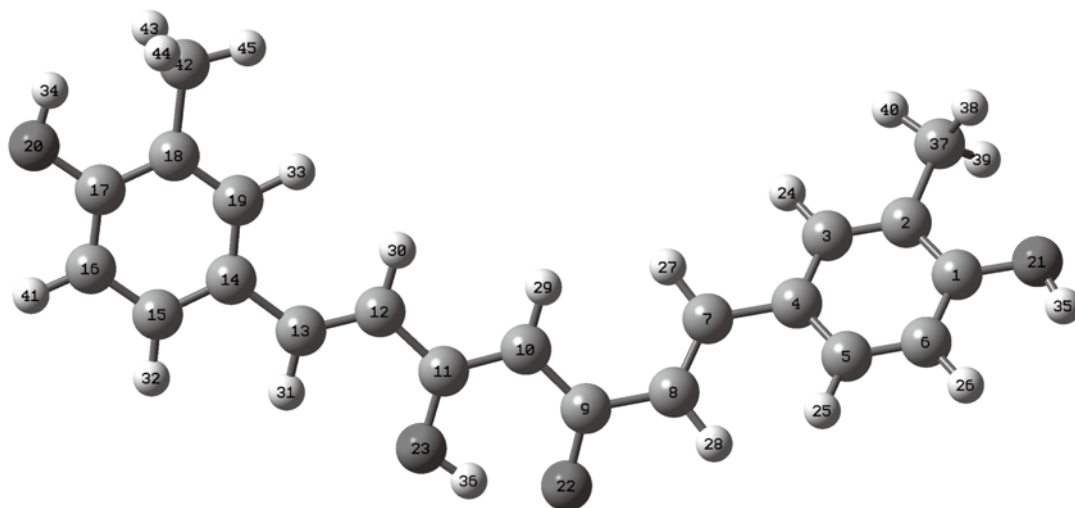


図2 初期構造（クルクミンの2つのメトキシ基は、メチル基に置換、C37、C42。酸素原子は、O20、O21、O22、O23。）

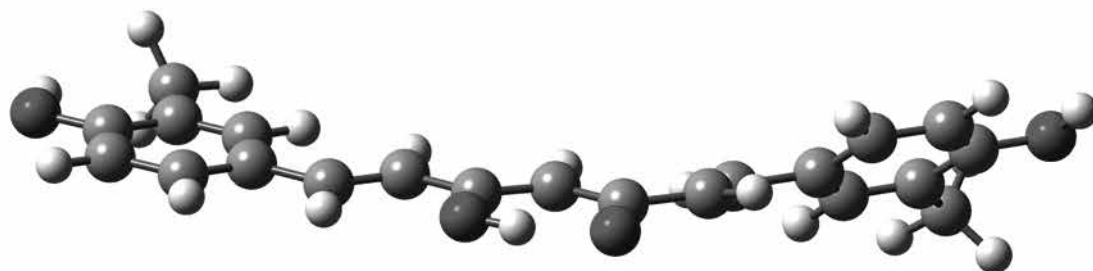


図 3 平面的に見た初期構造

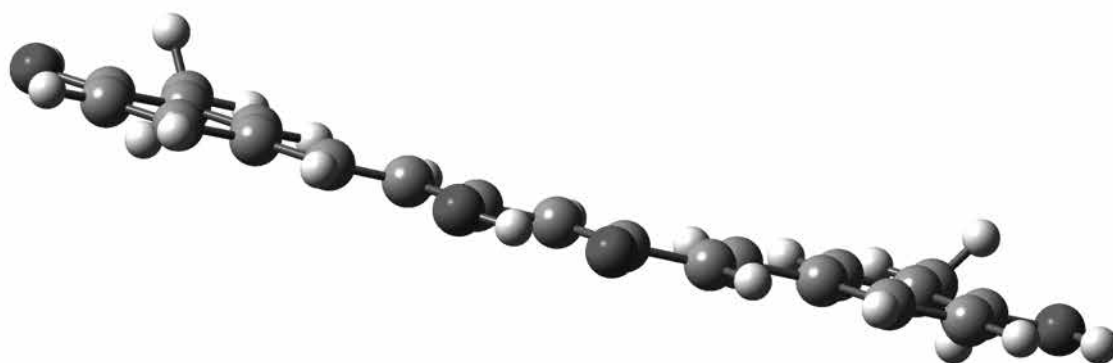


図 4 平面的に見た計算結果の最適化構造

注

[注 1] 参考文献 [5] を参照して、ChemDraw Std. 13.0 で描画した。

[注 2] 今回の計算では、固体のクルクミンを想定し、参考文献 [5] に報告のあるエノール形とした。

[注 3] この研究ノートでは、エネルギーと分子の性質を Schrödinger 方程式を近似を用いて解くことについて述べている。数学的近似の方法の一つ、実験的なパラメータを用いず、量子力学の第一原理の法則にもとづいて解く、ab initio 法（非経験的方法）で計算する。ab initio 法には、ハートリック（Hartree-Fock, HF）法がある。そして、HF 法では考慮されていない分子内の電子間の相互作用のエネルギーの寄与、電子相関を取り入れることができる密度汎関数（Density Functional Theory, DFT）法で計算することも目標としている。この DFT 法の中でも B3LYP 法を用いることとする。

[注4] 参考文献 [7] による基底についての説明は以下のとおりとなる。

基底系には、例えば、水素に 1s、炭素に 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz に固定された大きさの原子軌道を用いる最小基底系。

原子一つ当たりの基底関数の数を増やすスプリットバレンス基底系のうち 3-21G や 6-31G はそれぞれの原子価に二つの基底関数を持っている。例えば、水素は、1s, 1s'、炭素は、1s, 2s, 2s', 2px, 2px', 2py, 2py', 2pz, 2pz' であらわされる。「'」のついた軌道は、ついていない軌道とはその大きさが異なる。なお、6-311G はトリプルスプリットバレンス基底系で、それぞれの原子価軌道に三つの関数を用いる。

スプリットバレンス基底系は、軌道はその大きさを変えることはできるが形を変えることができない、形を変えることができる基底系として分極基底系がある。例えば、炭素原子に d 関数 (d 軌道をあらわす)、水素原子に p 関数を加える。中程度の系によく用いられる 6-31G(d) (6-31G* と呼ばれる) は、6-31G の基底系に d 関数が水素原子以外の重原子に加えられている。6-31G(d, p) (6-31G** と呼ばれる) は、重原子に d 関数、水素原子に p 関数を加えている。

今まで述べた通常の s 軌道や p 軌道の関数よりも大きな空間を占めるように加える diffuse 関数がある。diffuse 関数を付け加えられた基底系は、電子が原子核から比較的離れている系を対象とする場合に用いられる。不對電子を持った分子、アニオンの系、励起状態の系などである。6-31G(d) に重原子に diffuse 関数を付け加えた 6-31+G(d)、さらに水素原子にも diffuse 関数を付け加えた 6-31++G(d) がある。

この参考文献には、6-31G(d) 基底が標準の基底として、比較の対象によく使われるとの記述がある。

クルクミンの分子構造は、直鎖部分の炭素-炭素結合は共役しており、直鎖の置換基であるカルボニル基の酸素原子は、不對電子をもつなど、単純な原子軌道の重なりではなく、電子の広がりや軌道の形などを考慮する必要があると考えた。

[注5] 各原子間距離を実験値に設定した後に二面角を設定した。C13 - C14 の原子間距離の実験値は 1.453 Å であるが、二面角設定後に変化してしまった。

参考文献

[1] 高木秀明、「文化財の材料分析に供する理論化学的展開について－無機金属錯体の計算化学の点から－」、文化財情報学研究、第 15 号、pp. 37-45、2018 年。

[2] 高木秀明、「文化財の材料分析における反射スペクトル測定への理論化学的展開の試み」、文化財情報学研究、第 16 号、pp. 19-26、2019 年。

[3] H. ハート 著、秋葉欣也・奥 彬 訳、『ハート基礎有機化学』、培風館、1989 年。

[4] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega,

J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[5]Y. Ishigami, M. Goto, T. Masuda, Y. Takizawa, S. Suzuki, "The Crystal Structure and the Fluorescent Properties of Curcumin" , J. Jpn. Soc. Colour Mater. (SHIKIZAI), 72(2), pp. 71-77, 1999.

[6]平尾公彦 監、武次徹也 著・編、『新版 すぐできる 量子化学計算ビギナーズマニュアル』、講談社、2015年。

[7]J. B. Foresman, $\&$ Frisch 著、田崎健三 訳、『電子構造論による化学の探究第二版』、 gaussian社、1998年。

所属：

¹ 吉備国際大学外国語学部外国学科

² 吉備国際大学文化財総合研究センター