

## 黄色天然染料の光吸収特性への理論化学的試み

高木秀明<sup>1,2</sup>

黄色天然染料のキハダとウコンのそれぞれの主な発色成分であるベルベリンとクルクミンのモデル化合物の光吸収特性の励起状態の計算を行い、それらの計算結果と実試料の吸収帯との関係づける試みの研究を行った。

ベルベリンの最適化構造を密度汎関数法を用いて行った。報告されている結晶構造が複数得られているので、すべての構造最適化計算を行い、エネルギー的に差がないことを確認した。

著者の既報にあるクルクミンモデル化合物の最適化構造を用いて励起状態の計算を行った。ベルベリンは、この報告にある構造最適化計算の結果で得られた最適化構造を用いての励起状態の計算を行った。そして、報告されているベルベリン及びクルクミンの紫外-可視吸収スペクトルの吸収帯と励起状態計算から得られた吸収帯とを比較した。概ね両化合物の計算結果と一致したが、より精密な議論には、励起状態の計算に用いる分子構造の対称性なども取り入れて、総合的に考察する必要があると思われる。

### 1. はじめに

彩色文化財の色材は、光ファイバーを備えた蛍光光度計を用いた蛍光スペクトル測定や可視-近赤外反射スペクトル測定を通して、光特性の調査が行われている。著者は、これらの測定時の状態が固体であるため、測定結果と結晶構造を元に計算する量子化学計算の計算結果との比較が行いやすいと考えている。また、色材の反射スペクトルとの関係について試行研究も報告した[1-3]。

黄色染料であり主成分化合物にクルクミンを持つウコンと主成分化合物にベルベリンを持つキハダは、励起光の波長を一定の間隔で変えながら蛍光スペクトルを得る方法である三次元蛍光スペクトル測定法により、蛍光特性の違いによりウコンとキハダを区別することができる[4-6]。例えば、紙に染めたウコンは、460nmの励起光を照射すると540nmに極大値を持つ蛍光を発する。同様にキハダは、365nmと435nmの励起光をそれぞれ照射すると、535nmに極大値を持つ蛍光を発することが三次元蛍光スペクトル測定から明らかにされている。[5]。

この研究ノートでは、実践的な試みとしてWindows版のGaussian09Wの計算パッケージ[7]を用いて、構造最適化計算と励起状態の計算から天然染料の吸収スペクトルを予測することの可能性を検討することを目的としている。

### 2. ベルベリンの最適化構造計算

#### 2-1. ベルベリンの最適化構造の計算方法

天然染料のベルベリン(図1)は、炭素、水素、窒素、酸素原子を含む陽イオンであることから既報[3]のクルクミンモデル化合物(図2)と同じ、B3LYP密度汎関数法で6-31g(d)基底関数を用いることとした。

## 2-2. 初期構造と計算結果

GaussView5.0 上で化学構造式からベルベリンの分子構造を描画し、座標データを構築し、最適化構造と振動計算を試みたが、構造最適化計算が収束しなかった。

そこで、Crystallography Open Database[注 1] からベルベリンの結晶構造を cif 形式のファイルで得た。表 1 にある 4 種のベンベリン塩の結晶構造解析結果を用いた。計算化学統合環境ソフトウェア Facio20.1.3[8, 9] で cif 形式のファイルを読み込み、対イオンや溶媒和物を削除し、カチオンの状態にした。xyz 座標データにて Gaussian 入力ファイルを作成、保存した。GaussView5.0 で再度読み込み、ルートセクションを設定した (表 2)。

これら 4 種のベルベリンカチオンの構造最適化は収束し、振動計算では虚数解は現れなかった。4 種の全エネルギーは、-1128.3897939 Hartree ですべて同一であった。

表 1 データベースから得たベルベリン塩

Berberine chloride tetrahydrate
Berberine chloride ethanol solvate hemihydrate
Berberine bromide dehydrate
Berberine iodide

表 2 ルートセクション

#p opt freq b3lyp/631g (d) geom=connectivity pop=full
---

## 3. 天然染料クルクミンのモデル化合物とベルベリンの励起状態の計算

過去に報告したクルクミンのモデル化合物の最適化構造 [3] と今回、Berberine iodide の結晶構造からベルベリン部分を切り出し、同様の計算方法によって得られたベルベリンの最適化構造とを元に励起状態の量子化学計算をそれぞれ行った。具体的には Gaussian09W の計算パッケージ [7] を用いて、励起状態の計算を時間依存性 (Time-Dependent) 密度汎関数 (TD-DFT) 法 (RB3LYP)、6-31g (d) を基底関数としておこなった。クルクミンのモデル化合物とベルベリンはともに分子全体に共役した構造を持つ。クルクミンモデル化合物は、左右対称的な平面構造を持つのに対し、ベルベリンは、N 原子を中心とする平面構造としてみると片側はナフトレン様の環状構造を持つのに対して反対側は、ベンゼン環様で非対称である。本研究では、最適化構造に基づき励起状態の計算を行う試みを行っているため、状態数を変えることにより、励起エネルギー、振動子強度、励起電子配置の変化を見ることを目的とした。状態数を 4、10、14 とし、励起状態の計算を行った。表 3 にルートセクションを記載している。

表3 状態数とルートセクション

状態数 4	# td=nstate=4 rb3lyp/6-31g (d) scrf=check guess=tcheck pop=full
状態数 10	# td=nstate=10 rb3lyp/6-31g (d) scrf=check guess=tcheck pop=full
状態数 14	# td=nstate=14 rb3lyp/6-31g (d) scrf=check guess=tcheck pop=full

### 3-1. クルクミンモデル化合物の励起状態の計算結果と考察

クルクミンモデル化合物の最高占有軌道 (HOMO) は 88 番目の分子軌道で、最低空軌道 (LUMO) は 89 番目の分子軌道である。励起状態の計算結果の励起エネルギーから算出される吸収波長、振動子強度について結果と実試料のクルクミンの吸収スペクトル [10, 11] との考察をおこなった。

#### (1) 状態数 4

状態数 4 では、励起状態の計算結果の励起エネルギー、振動子強度は、表 4 の結果となった。4 つの励起状態を計算したが、励起状態 2 の振動子強度がゼロとなり、禁制遷移であった。GaussView5.0 においてこの結果を UV-Vis spectrum の機能で描画すると図 3 のように 402.67nm にピークがある吸収帯となった。

表 4 状態数 4 のクルクミンモデル化合物の励起状態の計算結果

励起状態	1	2	3	4
波長 / nm	402.67	355.53	343.60	303.72
振動子強度	1.1806	0.0000	0.1195	0.0097

#### (2) 状態数 10

状態数 10 では、状態数 4 と同じく励起状態 2 が禁制遷移、励起状態 9 が禁制遷移となり 8 つの遷移が許容遷移である (表 5)。GaussView5.0 においてこの結果を UV-Vis spectrum の機能で描画すると図 4 のようになった。状態 10 により新たに追加となった遷移部分は、310nm にピークをもち、402.68nm よりも低い吸収となっている。

表 5 状態数 10 のクルクミンモデル化合物の励起状態の計算結果

励起状態	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
波長 / nm	402.68	355.53	343.61	303.72	297.78	285.11	283.45	276.25	259.14	258.78
振動子強度	1.1809	0.0000	0.1195	0.0094	0.2961	0.0163	0.0039	0.2678	0.0000	0.0591

#### (3) 状態数 14

状態数 14 では、禁制遷移の励起状態は 2 つで、12 の許容遷移の結果となった (表 6)。GaussView5.0 においてこの結果を UV-Vis spectrum の機能で描画すると図 5 のようになった。状態数

10と同様のスペクトル波形となった。

表6 状態数14のクルクミンモデル化合物の励起状態の計算結果

励起状態	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
波長 / nm	402.68	355.53	343.61	303.72	297.78	285.11	283.45	276.25	259.14	258.78
振動子強度	1.1808	0.0000	0.1196	0.0094	0.2964	0.0163	0.0039	0.2678	0.0000	0.0589
励起状態	11	12	13	14						
波長 / nm	256.88	253.38	244.23	234.12						
振動子強度	0.0162	0.0275	0.0208	0.0034						

#### (4) 考察

クルクミンの溶液は430nm付近に吸収極大が現れ、さらに紫外部にも吸収が現れる[11]。紫外部は溶媒の吸収も重なるため、この溶媒の吸収曲線上にクルクミンの紫外部吸収が重なるため、430nm付近と比べると相対的に実際のピークは低くなると考えられる。このことから、定性的ではあるが状態数を増やすことで出現する紫外部側の吸収を推測しているといえる。励起状態の計算は、クルクミンのモデル化合物を用いたが、光吸収の特性は、大きく変わらないものと推定している。励起状態1が実試料の430nmの吸収帯に対応しているものと考えられる。

### 3-2. ベルベリンの励起状態の計算結果と考察

Berberine iodideの結晶構造からベルベリン部分を切り出したものを励起状態の計算に用いた。ベルベリンの最高占有軌道(HOMO)は89番目の分子軌道で、最低空軌道(LUMO)は90番目の分子軌道である。励起状態の計算結果の励起エネルギーから算出される吸収波長、振動子強度について結果と実試料の吸収スペクトル[11, 12]との考察をおこなった。

#### (1) 状態数4

ベルベリンの状態数4の励起状態の計算結果から、4つの許容遷移があり、362.39nmの吸収極大が一番高く現れる(表7)。GaussView5.0においてこの結果をUV-Vis spectrumの機能で描画すると図6のようになった。

表7 状態数4のベルベリンの励起状態の計算結果

励起状態	1	2	3	4
波長 / nm	494.95	403.11	362.39	327.95
振動子強度	0.0231	0.0240	0.5676	0.0452

## (2) 状態数 10

ベルベリンの状態数 10 の計算から 10 の許容遷移があり、状態数が 4 よりさらに紫外部に吸収があらわれる。励起状態 8 が励起状態 3 と同程度の吸収でさらに励起状態 10 では励起状態 3 の約 4 分の 1 程度の吸収の大きさである (表 8)。GaussView5.0 においてこの結果を UV-Vis spectrum の機能で描画すると図 7 のようになった。状態数 4 の時は 1 つの吸収帯であったが状態数 10 では同程度の高さの吸収帯が 2 つとなった。

表 8 状態数 10 のベルベリンの励起状態の計算結果

励起状態	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
波長 / nm	494.95	403.11	362.39	327.94	318.07	279.91	274.24	254.27	246.88	245.27
振動子強度	0.0232	0.0241	0.5676	0.0453	0.0495	0.0825	0.0726	0.4380	0.0605	0.1592

## (3) 状態数 14

ベルベリンの励起状態 14 の計算から 14 の許容遷移があり、状態数 10 よりも紫外部に吸収が現れ、励起状態 13 と 14 が励起状態 10 と同程度の大きさの吸収である (表 9)。GaussView5.0 においてこの結果を UV-Vis spectrum の機能で描画すると図 8 のようになった。状態数 10 の時と比べると紫外部に加わった吸収で波形が少し変化して入るが、2 つの吸収帯の高さは、同程度である。

表 9 状態数 14 のベルベリンの励起状態の計算結果

励起状態	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
波長 / nm	494.95	403.11	362.39	327.95	318.07	279.91	274.24	254.27	246.87	245.27
振動子強度	0.0232	0.0241	0.5675	0.0453	0.0495	0.0825	0.0725	0.4379	0.0604	0.1592
励起状態	11	12	13	14						
波長 / nm	239.65	233.22	224.64	221.73						
振動子強度	0.0052	0.0239	0.1617	0.1510						

## (4) 考察

ベルベリンの吸収スペクトルは、3 つの吸収帯をもつ。230nm 付近、260nm 付近、350 ~ 360nm 付近にもつ吸収帯のピークが高く、それらの約 4 分の 1 の高さの吸収帯ピークを 430nm 付近にもつ []。励起状態の計算結果からも励起状態 13 と 14 が一つの吸収帯として、励起状態 8 と 10 が一つの吸収帯として、そして励起状態 3 の吸収帯として推測することができる。図 8 には、2 つの吸収帯しか現れていないが、表 9 とのベルベリンの吸収スペクトルとの対応について、振動子強度の大きさから推定すると励起状態 1 もしくは 2 またはこれら 2 つが合わさったものと推定している。

### 3-3. クルクミンモデル化合物とベルベリンの励起状態の計算と吸収スペクトルの考察

クルクミンモデル化合物の励起状態計算から励起エネルギーと実試料の吸収帯の数は概ね一致したものと考えている。励起エネルギーを波長に換算したものと吸収帯のピーク波長との間の差は、モデル化合物であることと、実試料と溶媒との相互作用などを考慮しなければならないため、これら2つの中の波長の差は妥当であると考えている。また、励起エネルギーの計算は、最適化構造を忠実に用いることとしたため、分子の対称性や軌道の対称性などは考えず、計算から得られた点群  $C_1$  のままである。対称性のことを考慮に入れ、検討してみる必要があると感じている。例えば、構造最適化計算結果ではわずかに平面から外れているが、分子が平面構造であると判断しても良いと思われる。

ベルベリンについて実試料に現れる 430nm 付近の吸収帯が励起状態の計算結果から推測するとかなり低い振動子強度である。ベルベリンの励起状態の計算も構造最適化構造を忠実に用いているための分子の対称性や軌道の対称性は考慮せず、計算から得られた点群  $C_1$  のままで行っている。対称性のことも考慮に入れる必要があると感じている。

## 4. まとめ

黄色染料であるキハダとウコンの発色成分であるベルベリンとクルクミンのモデル化合物の励起状態の計算を試みた。報告のあるベルベリンの結晶構造から構造最適化計算を行った。そして、その最適化構造を用いて励起状態の計算を行った。

続いて著者の既報にあるクルクミンの最適化構造から励起状態の計算を行った。

これら2つの励起状態計算結果のうち紫外-可視吸収スペクトルを文献に記載されている吸収帯との比較を行った。概ね両方の化合物の吸収帯の数などは一致した。分子の対称性を考慮せず、忠実に最適化構造を用いていることもあり精密な議論のためには、さらに検討が必要であると思われる。それにより、これら2つ化合物間の蛍光特性の違いを理論的に明確議論できるとと思われる。

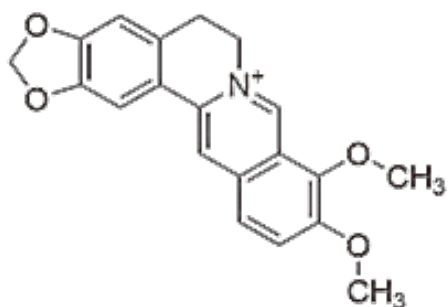


図1 ベルベリンの化学構造

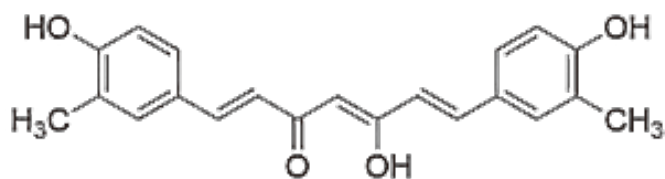


図2 クルクミンモデル化合物の化学構造

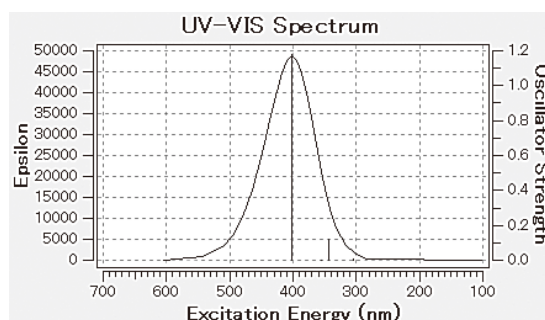


図3 クルクミンモデル化合物の状態数4励起状態の計算結果を UV-Vis spectrum 機能で描画

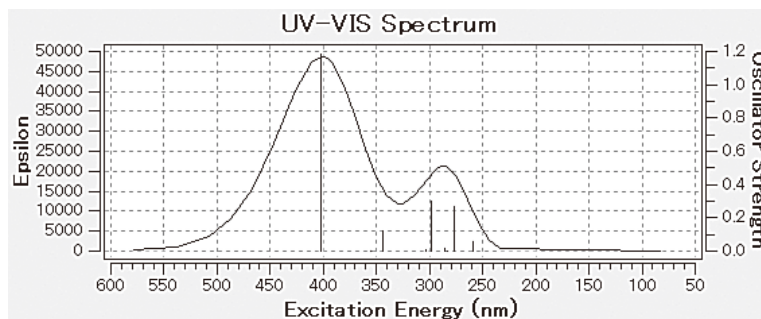


図4 クルクミンモデル化合物の状態数10励起状態の計算結果を UV-Vis spectrum 機能で描画

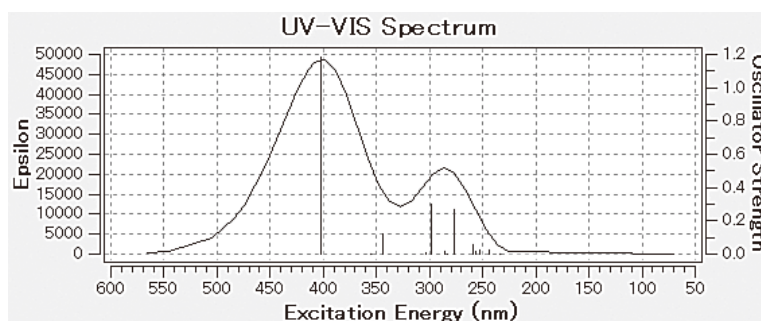


図5 クルクミンモデル化合物の状態数14励起状態の計算結果を UV-Vis spectrum 機能で描画

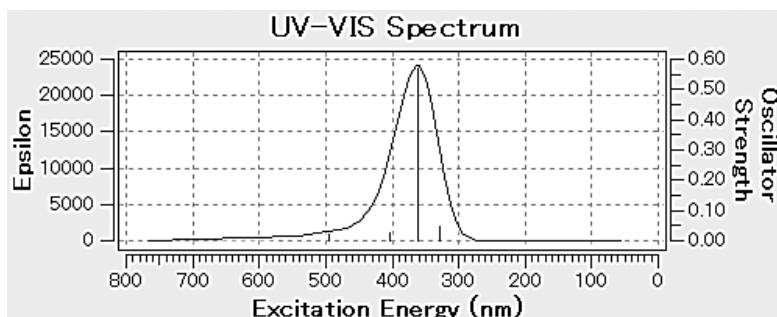


図6 ベルベリンの状態数4励起状態の計算結果を UV-Vis spectrum 機能で描画

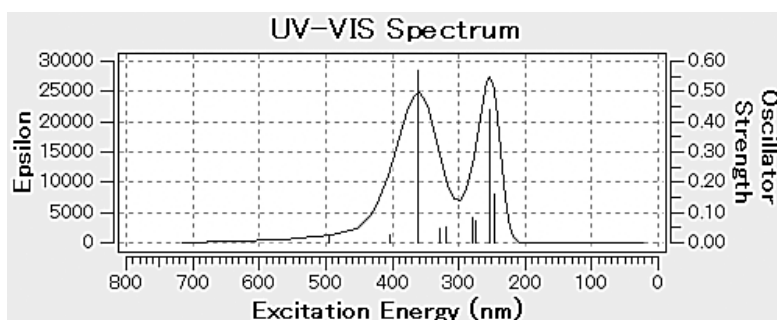


図7 ベルベリンの状態数10励起状態の計算結果を UV-Vis spectrum 機能で描画

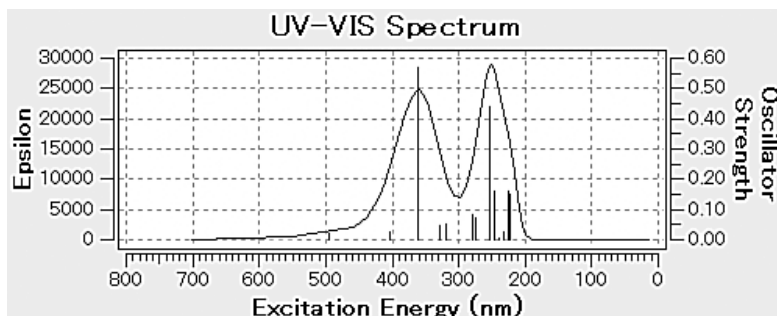


図8 ベルベリンの状態数14励起状態の計算結果を UV-Vis spectrum 機能で描画

注

[注1]Crystallography Open Database (COD) (<http://www.crystallography.net/>) にて、「Berberine」を検索し、以下の出典の報告論文にあるベルベリンの結晶構造を採用した。

Kariuki, B. M.; Jones, W., Five Salts of Berberine, *Acta Crystallographica Section C*, 1995, 51, 1234-1240.

2003563.cif Berberine Chloride tetrahydrate

2003564.cif Berberine chloride ethanol solvate hemihydrate



2003565.cif Berberine bromide dehydrate

2003566.cif Berberine Iodide

2208552.cif Tetrahydroepiberberine

の5つの化合物の報告のうち、2208552.cif Tetrahydroepiberberine は、化学構造が異なるため用いなかった。

## 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、No.15、pp.37-45 (2018)
- [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、No.16、pp.19-26 (2019)
- [3] 高木秀明、「天然染料ウコンのモデル化合物の計算化学の一例」、文化財情報学研究、No.17、pp.15-22 (2020)
- [4] 下山 進、野田裕子「光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる古代の"緑"の染織物に使用された染料の同定」、分析化学、Vol. 46, No. 10, pp. 791-799 (1997)
- [5] 下山 進、野田裕子、勝原伸也「光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる日本古来の浮世絵版画に使用された着色料の非破壊同定」、分析化学、Vol. 47, No. 2, pp. 93-100 (1998)
- [6] 下山 進、野田裕子、「三次元蛍光スペクトルにおける染織物の蛍光強度に及ぼす鉄 (II) 及び銅 (II) イオンの消光作用」、分析化学、Vol. 47, No. 5, pp. 295-301 (1998)
- [7] 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.
- [8] M. Suenaga, J. Comput. Chem. Jpn., Vol. 4, No. 1 pp. 25-32 (2005)
- [9] M. Suenaga, J. Comput. Chem. Jpn. Vol. 7, No. 1 pp. 33 -53 (2008)
- [10] 大谷拓馬、香西博明、「植物由来のクルクミンを原料とした新規な高分子の合成および特性」、J. Jpn. Soc. Colour Mater., Vol. 93, No.1, pp. 9-13 (2020)
- [11] 「色材としての生薬」、富山大学和漢医薬学総合研究所民族薬物資料館ニュースレター、23号、pp. 1-4 (2019)
- [12] 小出達夫、岩田美保、前川京子、斎藤博幸、谷本 剛、岡田敏史、「国立医薬品食品衛生研究所塩化ベルベリン標準品 (Control 001)」、Bull. Natl. Inst. Health Sci. No. 119, pp. 97-100 (2001)

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

