

## アントシアニジンの構造と電子状態に関する量子化学的研究

(星薬科大) ○坂田 健, 斎藤 規夫, 本多 利雄

【序】 アントシアニジンは、花の色素の一つであるアントシアニンの色素中心であり、Figure 1 に示されるように 3 つの 6 員環から構成される。アントシアニン色素は橙色から青色にいたる幅広い花色をつくりだすことが知られており、色の多様性の要因に関して様々な議論がなされてきた [1-4]。我々は、アントシアニンが多彩な花色をつくりだすメカニズムについて量子化学の立場から検討することにした。その第一歩として、本研究では Figure 1 に示す 4 種類のアントシアニン (pelargonidin, cyanidin, delphinidin, および aurantinidin (6-hydroxypelargonidin)) に注目し、量子化学計算を用いて分子構造と電子状態を検討した。アントシアニジンの構造は、アントシアニン色素が生み出す色に影響を与える要因の一つであり、とりわけ B 環の OH 基の数と結合位置が色を決める大きな要因として考えられている。これらの分子の酸性溶液中での可視吸収スペクトルでは、B 環への OH 基の導入とともに吸収極大が深色化していくのに対し、6 位への OH 基の導入では浅色化することが知られている [1, 5]。

【計算】 交換・相関汎関数に B3LYP 汎関数形を用いた密度汎関数法計算により基底状態の最適化構造を求めた。基底関数には、Dunning による D95 基底関数系を用いた。3 位の OH 基の配向が異なる平面構造  $na$  ( $n = 1-4$ ) と非平面構造  $nb$  を考慮した (Figure 2)。求めた最適化構造に対して基準振動解析を実施し、それぞれの構造が安定構造であることを確認した。

次に、求めた平面安定構造  $na$  ( $n = 1-4$ ) に対し、RHF 波動関数を参照関数とする SE-CI 法計算、および SAC/SAC-CI 法計算を実施し、電子励起状態を見積もった。さらに、D95++( $d, p$ ) 基底関数を用い、PCM 法により溶媒効果を考慮した TD-DFT 法においても計算を行った。

【結果および考察】 (1) 基底状態の安定構造 Pelargonidin, cyanidin, delphinidin, および aurantinidin それぞれに対し、平面構造  $na$  および非平面構造  $nb$  両方の最適化構造が見いだされ、それらすべてが安定構造であることを確認した。いずれの分子においても平面構造の方が非平面構造よりも安定であるものの、3 位の OH 基の配向に応じて B 環が捩れた構造をとりえることが明らかになった。

Cyanidin について cyanidin bromide monohydrate の X 線結晶解析の実験結果 [6] と本計算結果を比較すると、3 位の OH 基の配向ならびに 2 つの平面間の二面角 ( $\phi(O1C2C1'C2')$ ) = 10.1° から、結晶内での cyanidin の構造は  $2a$  に対応すると考えられる。計算により求められた  $2a$  を結晶解析の結果と比較すると、0.014 Å 短い C1'-C2 結合を除き、結合長は 0.01-0.03 Å 長く求められたことがわかった。さらに、3 位以外の OH 基は、計算された  $2a$  とは異なる配向を示した。結晶内では水素結合のネットワークが形成され、結晶全体としての安定化に寄与しているためと考えられる。

次に、平面構造  $na$  と非平面構造  $nb$  との間の違いに注目した。B 環と C 環をつなぐ C1'-C2 結合では、非平面構造の方が平面構造よりも結合長が長く、結合次数は小さくなった。これは、非平面構造では 2 つの平面間の  $\pi$  結合が期待できないことに対応する。一方、OH 基の

導入に伴う構造変化に注目すると, C1'-C2 結合では **a**, **b** いずれも **1** から **2** へと結合長は長くなり, **2** から **3** ではわずかに短くなった. 結合次数は, OH 基の導入とともに減少し, C1' 原子の電荷は正になっていくのに対し, C2 原子の電荷は負になる傾向が見いだされた. Pelargonidin ではパラ位の OH 基により C1'-C2 結合が強まっていたのに対し, パラ位とは逆の働きをするメタ位の OH 基の導入により, **2** および **3** ではわずかに結合が弱まったためと考えられる. 一方, **4** では結合長, 結合次数ともに **1** との大きな違いはなかった.

(2) 励起エネルギーの見積もり 平面構造 **na** ( $n = 1-4$ ) を用いた SE-CI 計算の結果を Table 1 に示す.  $S_1$  状態に相当する  $2A'$  状態は, **1a-4a** いずれも HOMO から LUMO への一電子励起が主成分であった. 振動子強度は,  $2A'$  状態の値が大きく,  $3A'$  および  $4A'$  状態の値が極めて小さいことから, 実験で測定された  $\lambda_{\max}$  は  $2A'$  状態由来のものであると予想される. 基底状態から  $2A'$  状態への励起エネルギーを比較すると, B 環の OH 基が増加するにつれてわずかに小さくなっていくことが確かめられた. それに対し, A 環の 6 位に OH 基を導入した **4a** では, 励起エネルギーは **1a** よりも大きくなった. 以上の結果は, 可視吸収スペクトルの定性的傾向に一致した. SAC/SAC-CI 法による計算においても,  $2A'$  状態への励起エネルギーの傾向は, SE-CI 計算により得られた結果と同じ傾向を示した. 以上より, 周囲の溶媒の影響を考慮しない場合において, OH 基の導入に伴って励起エネルギーは変化することが明らかになった. すなわち, B 環に OH 基を増やすと  $S_1$  状態は低くなるのに対し, A 環の 6 位に OH 基を導入すると  $S_1$  状態は高くなった. さらに, 平面構造に加えて非平面構造での励起エネルギーを TD-DFT 法により見積もり, PCM 法により溶媒効果を考慮した場合には構造に伴う違いが殆ど無いことが明らかになった.

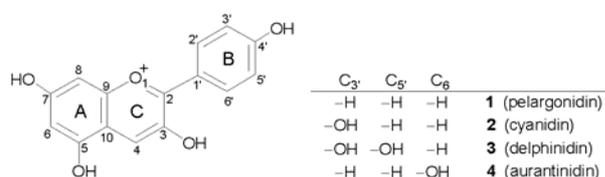


Figure 1 アントシアニン

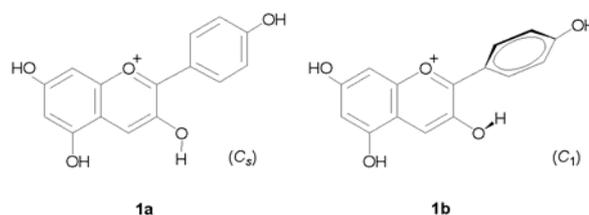


Figure 2 Pelargonidin の構造

Table 1 可視吸収極大と励起エネルギー (eV)

	visible $\lambda_{\max}$ in eV (nm) [1, 5]		$S_1$ excitation energy at the planar structure <b>a</b> in eV			$S_1$ excitation energy at <b>b</b>
	methanol-HCl	ethanol-HCl	SE-CI/D95	SAC-CI/D95	TDDFT/D95++( $d,p$ )	TDDFT/D95++( $d,p$ )
<b>1</b>	2.38 (520)	2.34 (530)	3.58	2.58	2.50	2.53
<b>2</b>	2.32 (535)	2.27 (545)	3.56	2.56	2.46	2.46
<b>3</b>	2.27 (546)	2.23 (557)	3.50	2.46	2.43	2.45
<b>4</b>	2.48 (499)	-	3.63	2.63	2.63	2.65

【参考文献】 [1] Harborne, J. B. *Comparative Biochemistry of the Flavonoids*; Academic Press: New York, 1967. [2] Goodwin, T. W. (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, 2nd. ed.; Academic Press: New York, 1990; Vol. 1, 2. [3] Goto, T.; Kondo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 17. [4] Honda, T.; Saito, N. *Heterocycles* **2002**, *56*, 633. [5] Harborne, J. B. *Biochem. J.* **1958**, *70*, 22. [6] Ueno, K.; Saito, N. *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 114.