分子歪みに支配されるカロテノイド色素ナノ粒子の光学特性

Optical Properties and Molecular Strain of Carotenoids in Nanoparticles

海洋機構 [1]，奈良先端大 [2]　○鈴木 龍樹 [1]，安原主馬 [2]，岡田 賢 [1]，出口 茂 [1]

JAMSTEC[1], NAIST[2] ○Ryuju Suzuki[1], Kazuma Yasuhara, Satoshi Okada[1], Shigeru Deguchi[1]

E-mail: ryujus@jamstec.go.jp

カロテノイド色素は野菜や果物の果実を赤や黄色に色づける脂溶性の有機色素である。多くのカロテノイド色素が微粒子の状態で色づいた果実中の細胞に蓄積されていることから [1)]、果実が色付く分子メカニズムの理解には微粒子としてのカロテノイド色素の光学特性を理解することが必須である。食品や化粧品用色素としての産業利用を念頭に置いたこれまでの研究で、カロテノイド色素ナノ粒子の吸収スペクトルがバルク結晶に比べて短波長シフトすることが知られている。これはナノ粒子がバルク結晶とは異なる会合状態を持つことを示唆する結果だと考えられているが [2)]、未解明な点も数多く残されている。例えば分子構造に着目すると、カロテノイド色素は主骨格であるポリエン鎖のπ共役系を用いて発色するという点で、芳香環を主体とした一般的な有機色素とは著しく異なる。剛直な芳香環と比べて非常に柔軟なポリエン鎖は容易に分子に歪みを生じ、有効π共役系を変化させる。今回、カロテノイド色素ナノ粒子の詳細な構造解析を行い、カロテノイド色素の「分子歪み」による有効π共役系の変化がナノ粒子の光学特性を支配する重要因子であることを強く示唆する結果を得たので報告する。

４種のカロテノイド色素（リコペン, *β*-カロテン, ルテイン, アスタキサンチン: 全て三栄源エフ・エフ・アイ株式会社より提供）を再沈法 [3)]を用いてナノ粒子化した。いずれの場合も粒径が 100 nm 以下の球形粒子が得られ、また吸収スペクトルの短波長シフトを確認した。Cryo-TEM 観察では粒子内部にコントラスト比の高い箇所が観察され（**Fig. 1**）、電子線回折測定から高コントラスト部分が結晶化していることが示唆された。また粉末法 X 線回折（XRD）測定では XRD パターンにピークとハロパターンが観測されたことから、低コントラスト部分はアモルファスであると推測した。すなわち、作製したカロテノイド色素ナノ粒子には結晶とアモルファスの２つの領域が存在することが示唆された。

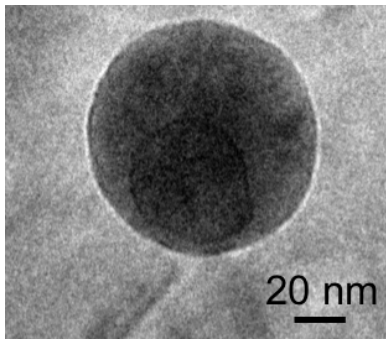

Fig. 1 Cryo-TEM image of a *β*-carotene nanoparticle. Dark contrast area in the nanoparticle would have high crystallinity.

続いて共鳴ラマンスペクトルを用いてナノ粒子内部のカロテノイド分子の構造歪みを解析した。カロテノイド色素の共鳴ラマンスペクトルでは、1520 cm^{-1} 付近のピークがポリエン鎖の π-π*遷移に由来する特徴的な C=C 伸縮モードに帰属され、ピーク位置と有効π共役長とに良い相関が現れる [4)]。作製したナノ粒子において現れた C=C 伸縮モードのピークは、バルク結晶よりブロードニングしながらも高波数シフトしており、カロテノイド色素がもつポリエン鎖の有効π共役長がナノ粒子化に伴い短縮したことが示唆された。この結果より、ナノ粒子化に伴う吸収スペクトルの短波長シフトは、分子歪みに伴う有効π共役長の短縮が原因と考えられる。また、バルク結晶中では、分子は歪みの少ない伸びた構造であることが単結晶 X 線構造解析から明らかになっているため [5)]、ナノ粒子中のアモルファス領域において分子歪みが蓄積されていると推測している。当日は、ナノ粒子の共鳴ラマンスペクトルで得られたピークについて結晶領域の分子とアモルファス領域の分子の２成分で構成されると仮定してピークフィッティングすることで、２つの領域の存在割合と有効π共役長の短縮度合いについても議論する。

本研究は JST 研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）の助成を受けて行なった。

[1] R. M. Schweiggert *et al.*, *Food chem.*, **135**, 2736 (2012). [2] D. Horn et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 4330 (2001). [3] H. Kasai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1132 (1992). [4] J. C. Merlin, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 785 (1985). [5] C. Sterling, *Acta Crystallorg.*, 17, 1224 (1964).

© 2019年 応用物理学会