

S20005

赤外自由電子レーザーを照射したリグニンの放射光赤外顕微鏡による 構造解析

Synchrotron-radiation infrared microscopy analysis of structure of lignin irradiated with infrared free electron laser

川崎 平康^a, 家路 豊成^b, 小島 一男^b, 太田 俊明^b
Takayasu Kawasaki^a, Toyonari Yaji^b, Toshiaki Ohta^b

^a東京理科大学総合研究院赤外自由電子レーザー研究センター, ^b立命館大学 SR センター
^aIR-FEL Research Center, Tokyo University of Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: kawasaki@rs.tus.ac.jp

赤外自由電子レーザーは放射光を光源とするピコ秒パルスレーザーである。木質系バイオマスの一
種であるリグニンに対して赤外自由電子レーザーを様々な波長で照射し、リグニンの構造変化に関
して BL-15 赤外顕微鏡を用いて解析を実施した。その結果リグニンに含まれるベンゼン環の構造が
赤外自由電子レーザーの波長選択的励起反応によって分解したことが示唆された。

Infrared free electron laser (IR-FEL) is a synchrotron-radiation based pico-second pulse laser. We
irradiated lignin that is a woody biomass, and analyzed the structural change using synchrotron-radiation
infrared microscopy (BL-15). The result indicated that the benzene ring was decomposed by the
wavelength-specific excitation induced by the IR-FEL irradiation.

Keywords: infrared free electron laser, synchrotron radiation infrared microscopy, lignin

背景と研究目的

リグニンは、セルロースと並んで地球最大の木質系バイオマスである。その構造は、coniferyl
alcohol や p-coumaryl alcohol などの p-ヒドロキシ桂皮アルコール類が β -O-4 エーテル結合を介してラ
ジカル重合したポリマーである。リグニンを分解すれば、これらのアルコール類が原料となる産業
上有用なポリフェノール類を得ることができるが、リグニンは水に不溶性であり、特殊な微生物由
来の酵素などを用いない限り、一般的には分解することが困難である。

我々は昨年度の BL-15 利用研究において、セルロースが赤外自由電子レーザー(IR-FEL)を用いて
分解できることを見出した[1]。その反応では、グリコシド結合に相当する波長 9.1 μm の IR-FEL を
セルロース粉末に照射すると、炭素-酸素結合の解離に伴いグルコースやセロビオースが生成した。
そこで本研究では、リグニンに含まれるベンゼン環に共鳴する波長の IR-FEL を照射することによ
ってリグニン骨格が分解しアルコール類が得られるのではないかと予想し、同様に IR-FEL をリグニ
ンに照射し、BL-15 を利用して構造変化を調べることを目的とした。

実験

リグニン粉末の赤外吸収スペクトルをKBr法により測定し、FELの照射波長を次のように決定した。

① 6.3 μm (ベンゼン環に含まれるC=C結合) ②7.1 μm (C-OH基の変角振動)

試料をサンプルガラス管に入れ、大気圧下、各波長のFELを放物面鏡を用いて試料表面に焦点が合
うように10分間照射を行った。FELの照射実験については、京都大学エネルギー理工学研究所の
KU-FELを利用した。照射後、試料をDMSO水に懸濁し(5-10 mg/mL, 10 μL)、ステンレス基板に塗布
した後、自然乾燥させ、立命館大学SRセンターに持参してBL-15赤外顕微鏡による観察を実施した。

測定モード：反射；積算回数：64 scan；アパーチャー：20 μm

結果、および、考察：

Fig. 1 に FEL 照射前後における赤外吸収スペクトル変化を示す。1500~1800 cm^{-1} に観測されるベンゼン環由来の IR スペクトルの形状が FEL 照射によって大きく変化した(黄色枠)。また、6.3 μm 単独(blue)よりも 7.1 μm に続いて 6.3 μm の 2 段階での照射(red)の方が 1600 cm^{-1} 付近のピーク強度の減少が大きい。また 1200 cm^{-1} 以下の領域にもスペクトル変化がみられている。これらのスペクトル変化はリグニンに含まれる炭素-酸素結合を含むフェノール性骨格に構造変化が起きたことを示唆している。今後、多核 NMR を用いて詳細に構造解析を行う予定である。

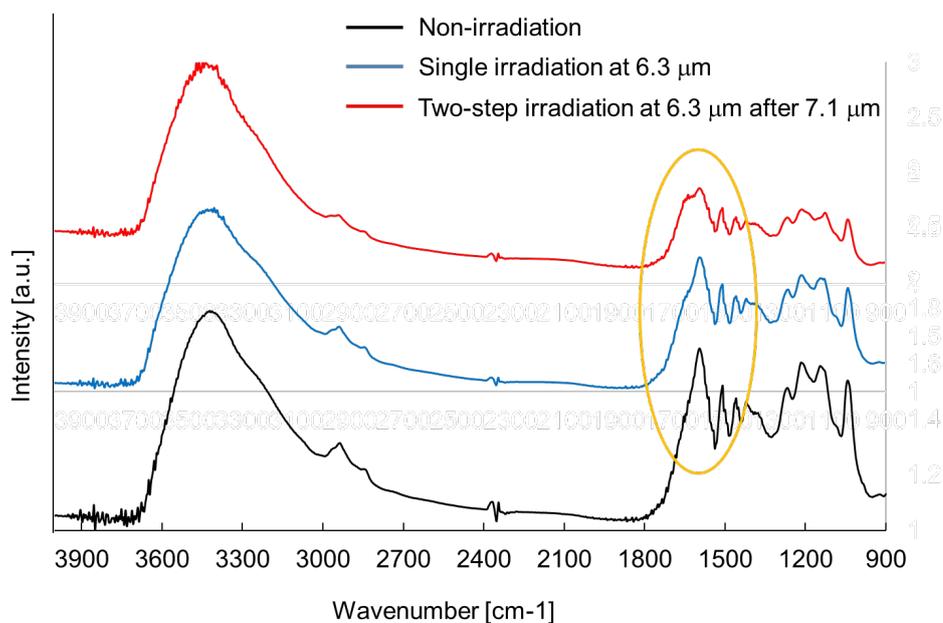


Fig. 1. FT-IR spectra of lignin. Black: lignin before FEL irradiation. Blue: lignin irradiated at 6.3 μm . Red: lignin irradiated at 6.3 μm , following 7.1 μm .

参考文献

[1] T. Kawasaki, T. Sakai, H. Zen, Y. Sumitomo, K. Nogami, K. Hayakawa, T. Yaji, T. Ohta, K. Tsukiyama, and Y. Hayakawa, *Energy Fuels*, **34** (2020) 9064.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 27 回 FEL と High-Power Radiation 研究会で発表した。
- ・今後リグニンの構造変化について詳細な解析を追加し論文発表を行った上で、プレスリリース等広報活動を通じてバイオマス関連企業にアピールし、環境テクノロジー産業分野への FEL の利用展開を図りたいと考えている。