

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「二酸化炭素資源化を目指した
植物の物質生産力強化と生産物活用のための
基盤技術の創出」
研究課題「電磁波応答性触媒反応を介した植物か
らのリグニン系機能性ポリマーの創成」

研究終了報告書

研究期間 平成23年12月～平成29年3月

渡辺 隆司
(京都大学生存圏研究所、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

本研究は、植物体やその分離成分の構造を精密に解析し、マイクロ波反応により植物体から高分子合成に適したリグニンを高効率で分離して機能性高分子を合成することを目的とする。リグニンからモノマーを経由して機能性高分子を合成する変換ルートでは、統括グループ(G)とモノマー変換 G によりマイクロ波により通常加熱の 2 倍の収率を示す高効率リグニン分解反応を見出した(特許出願)。電磁波解析 G と統括 G は、空洞共振器を用いた電場・磁場の分離実験により、マイクロ波の電場がこの反応を最も大きく促進することを示した。さらに、915MHz 帯マイクロ波が 2.45GHz マイクロ波に比べリグニンからのバニリンやバニリン酸生成反応を大きく促進することを明らかにした。電磁波解析 G とプロセス開発 G は、リグニン分解反応における被加熱物の誘電特性の解析を行うとともに、構造の異なる 2 つの広帯域電磁波照射容器を開発し、反応の周波数依存性を解析した(特許出願・論文)。また、試料の加圧送液機構をもつ 915MHz 連続式マイクロ波反応装置を開発して、他 G と共同でスギ材からのリグニンモノマーを生産する実証実験を行った。この過程で、統括 G は、酸化剤として過酸化水素の代わりに酸素を使う実用性の高い反応を開発した。モノマー変換 G は、スギ材分解物から、抽出、酸析等で粗バニリンを得て、酸化してバニリン酸に変換した後に、蒸留等のプロセスを組み合わせるモノマーを生産する新規プロセスを開発した。このプロセスでは、コストのかかるカラムクロマトグラフィーを使わずに、木材の分解物から耐熱性リグニンポリマーの原料バニリン酸を製造する。モノマー変換 G は、抗菌性、表面加飾加工性、耐溶剤性などに優れるバニリン酸と *p*-ヒドロキシ安息香酸の共重合体を開発した(特許出願)。リニア型リグニンの分離・変換ルートでは、ポリマー変換 G、統括 G、精密構造解析 G が連携して、有機合成したリグニン分岐構造モデルと分離リグニンの構造解析を進めて、分岐が少なく低変性な溶媒可溶リグニンをバガスから高収率で得る反応を見出した(特許出願)。ラジカル捕捉剤と酸触媒を組み合わせた反応の他、低温のアルカリ反応により、低変性で分岐度の低いリグニンを抽出できることを見出した。分離リグニンは、クラフトリグニンに対し約 2 倍の有害な UV-B 吸収能を示した(特許出願)。ポリマー変換 G は、リニア型リグニンのスルホン化物が土壌の団粒構造を長期に渡り保持することにより、植物(ダイズ)の成長促進効果があることを見出した。本ポリマー添加により、地上部乾物重が 1.7 倍、地下部乾物重が 2.5 倍に生育が促進されたのに対し、市販のリグニンスルホン酸では生育性の改善は認められなかった。メタル化ペプチド G と統括 G は、リグニン親和性触媒の合成を目指し、コア部分の合成とペプチドの探索を実施した。リグニン親和性ペプチドを選抜し、配列特異的に単離リグニンに吸着するペプチドを初めて見出した(論文・プレス発表)。さらに、精密解析 G と共同でリグニンとの結合に関与するアミノ酸残基を NMR で解析した。リグニン酸化触媒は、種々の有機基質に対して高い酸化活性を示す Ru(bpy)(terpy)錯体がノルバリン側鎖に結合したメタル化アミノ酸であるルテニウム結合型ノルバリンの開発に成功し、これらがリグニンの部分構造である、ベンジルアルコール類、メキシベンゼン類、リグニンモノマーおよびダイマー類の過酸化水素酸化に高い活性を示すことを見出した。さらに、これらが単離リグニンや木粉を温和な室温条件下で酸化してベンゾキノン類やフェノール類を選択的に与えることを明らかにした。また、得られたルテニウム結合型ノルバリンとリグニン認識ペプチドが結合した触媒の開発に成功し、これらが上記の有機基質の酸化に高い活性を示すことを明らかにした。また、上記の反応においてマイクロ波による反応促進効果があることを明らかにした。また、リグニンとタンパクやペプチドを含む生体分子との親和性解析に有用なリグニンを共有結合で担持する SAM 膜やリグニンオリゴマーの結合シーケンスを解析する質量分析法を開発した。精密構造解析 G と統括 G は、分解反応の解析のため、NMR による 2 つの定量性低下要因を排除する新規測定手法を開発した。特に、本年論文発表した新しい測定法 TAF (Tolerant of Any Factors)法は、分子量やスピン結合定数の違いなどによるゆがみの影響を排除し、物質量を正しく反映するため、植物のみならず、有機複合材料や様々な生体試料の定量構造解析に、幅広く活用されると期待される。

以上のように、本研究により、室温で木粉から直接ベンゾキノン、フェノールを生成するリグニン分解触媒、リグニンの分子認識の有用なツールとなるペプチド、汎用性が高い新規定量二次元 NMR 法などを開発するとともに、強いマイクロ波効果をもつバニリン生成リグニン分解反応を発見し、この反応が電子レンジに用いられる 2.45GHz に比べて 915MHz マイクロ波により強く促進されることを明らかにした。さらに、915MHz 大型連続式マイクロ波反応装置を開発して、スギ材からの連続リグニン分解反応を実証した。また、この分解物から、耐熱性ポリマー原料バニリン酸を高効率で生産するプロセス、バニリン酸を原料とする新規ポリマーを開発した。また、バガスから分岐が少ないリニア型リグニンの分離法を開発し、分離したリグニンは分子の広がりが大きくて、誘導体化を受けやすいこと、そのスルホン化物が土壌の団粒構造の保持を通して植物（ダイズ）の高い生長促進機能をもつことを見出した。この結果は、分離したリグニンが、農作物の栽培を通して、食料問題や二酸化炭素固定化に寄与する新規材料となりうる可能性を示すもので、エネルギー植物栽培への応用など新分野の開拓も期待される。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1.

リグニン親和性ペプチドの発見

ファージディスプレイを用いて単離したリグニンに配列依存的に結合するペプチド配列を発見した。針葉樹リグニンと広葉樹リグニンに対して、大きく異なる親和性をもつアミノ酸配列があることを見出した。さらに、ダイマー化により親和性が 10 倍向上することを見出し、リグニンとの結合に関与するアミノ酸を NMR で解析した。これまで、多糖に結合するタンパクである糖質結合モジュールは知られているが、単離したリグニンを認識して結合するペプチドの配列は知られていない。ラジカルは反応性が高く、寿命も短いため、このデリバリーシステムは、リグニン分解の選択性や効率を高める酵素や触媒の開発、木材腐朽菌の育種、リグニンによる阻害を受けにくい糖化酵素の開発などに貢献すると期待される（論文・プレス発表）。

2.

新規定量二次元 NMR 測定法 TAF (Tolerant of Any Factors) 法の開発

二次元 ^1H - ^{13}C HSQC 法は、バイオマスを含む様々な有機物質の構造解析に用いられている。バイオマスの各構造の定量にも、同法におけるピーク強度が広く用いられている。しかし ^1H - ^{13}C 結合に関するカップリング定数が成分毎の化学構造に依存して異なる事、横緩和時間が成分毎の分子量に依存して異なる事から、ピーク強度は歪み、物質量を正確に反映しない。この問題を解決するための手法が幾つか提案されてきたが、その効果は限定的であった。今回、ピーク強度が歪まず、物質量を正しく反映する新しい測定法 TAF (Tolerant of Any Factors) 法の開発に成功した。新規な NMR 定量解析法は、バイオマスのみならず、複数の成分を含む有機複合材料やライフサイエンス関連の試料などの定量構造解析に、幅広く活用されると期待される（論文・プレス発表）。

3.

リグニン精密分解能反応のためのメタル化アミノ酸触媒の開発

遷移金属錯体がアミノ酸側鎖に結合したメタル化アミノ酸の高効率な合成方法を確立し、それらが元の金属錯体と比べて最大 50 倍の高い酸化触媒活性を示すことを見出した。これは、メタル化アミノ酸の触媒効果がアミノ酸側鎖導入により増大した初めての報告である。また、溶液 X 線吸収分光、小角 X 線および同位体速度論実験等を行い、Ru 酸化の精密な反応機構の決定に成功した（論文・学術雑誌カバー）。合成した触媒は、ベンジルアルコール、メキシベンゼンなどの低分子化合物の高い酸化能をもつ他、単離リグニンや木粉中のリグニンを温和な条件で酸化分解して、ベンゾキノンやフェノール類を生成するユニークな反応性を持ち、リグニン変換や化学工業分野に新たな展開をもたらすと期待される。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1.

マイクロ波効果をもつ新規リグニン分解反応の発見

外部加熱と比較してマイクロ波により反応が 2 倍促進されるバニリン生成リグニン分解反応を見出した(特許出願)。さらに、電場と磁場の分離実験により、この反応では、電場が反応効率の向上効果をもつことを示した。明確なマイクロ波反応を示すシンプルな金属錯体反応を見出したことで、マイクロ波化学の基礎分野に貢献する。また、安価な薬品による高効率リグニン分解系の発見であり、バイオマスに含まれるリグニンから芳香族化学品を製造する様々な応用分野に活用されると期待される。本反応は、915MHz 帯のマイクロ波により、2.45MHz 帯マイクロ波より、さらに反応が促進された。連続式の大型 915MHz マイクロ波反応装置の開発に成功し、実証実験を行った。

2.

リニア型リグニンの分離と特性解明

分岐結合が少なく低変性な溶媒可溶リグニンをバガスから高収率で得るマイクロ波反応を見出した(特許出願)。抽出したリニア型リグニンのスルホン化物が土壌の団粒構造を長期に渡り保持することにより、植物(ダイズ)の成長促進効果があることを始めた見出した。本結果は、リニア型リグニンが食料問題や二酸化炭素固定化に寄与する新規植物由来材料となることを示す成果である。リニア型リグニンは、クラフトリグニンに比較して分子の広がりが大きく溶媒可溶性が高いために誘導体化に適することを示した。

3.

酸化反応機構決定のための溶液 X 線吸収分光法の開発

リグニン酸化分解では、反応溶液が不均一な懸濁液となること、酸化反応で生じる高原子価の触媒活性種は常磁性を示すことから、従来の溶液 NMR を用いる反応機構の決定が困難である。そこで、常磁性錯体触媒を含む不均一懸濁液の X 線吸収分光測定が可能なフロー型の測定セルの開発に成功した。開発したセルは放射光施設一般に利用できる汎用性の高いセルとして製品化を視野に企業と共同開発を行っている。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「統括」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	渡辺 隆司	京都大学生存圏研究所	教授	H23.12～
	西村 裕志	同上	助教	H24.4～
*	山口 亜佐子	同上	特定研究員	H23.12～H27.4
	山口 亜佐子	大阪府立大学大学院 理学系研究科	博士研究員	H27.5～
*	Qu Chen	京都大学生存圏研究所	特定研究員	H26.4～
*	大城 理志	同上	特定研究員	H27.7～
*	吉岡 康一	同上	特定研究員	H23.12～H26.3
	高田 理江	同上	日本学術振興会 特別研究員	H23.12～H28.3
*	金子 正和	同上	研究員	H24.9～H25.12
*	水野 里江	同上	研究補助員	H25.4～H27.3
	黒崎 陽介	同上	博士課程学生	H23.12～H26.3

研究項目

- ・ リグニンの精密構造解析および分解・分離システムの研究開発

②「電磁波解析」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	篠原 真毅	京都大学生存圏研究所	教授	H23.12～
	三谷 友彦	同上	准教授	H23.12～
*	樫村 京一郎	同上	CREST 特任助教	H24.4～H26.3
	樫村 京一郎	中部大学工学部	講師	H26.4～
	長谷川 直輝	京都大学大学院 工学研究科	修士課程学生	H23.12～H25.3
	中島 陵	同上	M1～M2	H25.4～H27.3

研究項目

- ・ 電磁波照射システムのシミュレーション解析・設計、リグニン分離電磁波反応の基礎解析

③「メタル化ペプチド」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	高谷 光	京都大学化学研究所	准教授	H23.12～
	中村 正治	同上	教授	H23.12～
	磯崎 勝弘	同上	助教	H24.7～
*	Francesca Pincella	同上	博士研究員	H28.7～
	Fan Lulu	同上	博士研究員	H28.9～
	竹中 健朗	同上	博士研究員	H25.1～H27.3

*	Vijaya Lakshmi Mishra	同上	博士研究員	H26. 7～H28. 3
	尾形 和樹	同上	博士課程学生	H23. 12～H24. 2
	吉田 亮太	同上	博士課程学生	H24. 5～
	石橋 幸典	同上	修士課程学生	H26. 4～H28. 3
	西郡 達志	同上	修士課程学生	H25. 7～H26. 2
	社納 貴文	同上	学部学生	H28. 9～
	横井 友哉	京都大学工学研究科	修士課程学生	H23. 12～H25. 3
*	皆川 敏江	WDB	研究補助員	H23. 12～H27. 3
*	渡邊 猛	同上	研究補助員	H25. 3～H26. 3

研究項目

- ・ リグニン高親和性・電磁波感受性メタル化ペプチド触媒の開発

④「精密構造解析」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	片平 正人	京都大学エネルギー理工学研究所	教授	H23.12～
	永田 崇	同上	准教授	H23.12～
	真嶋 司	同上	助教	H25.4～
*	濱田 理華	同上	研究補助員	H25.5～
*	近藤 敬子	同上	博士研究員	H27.4～
	西村 裕志	日本学術振興会	特別研究員・研究協力者	H23.12～H24.3
*	岡村 英保	京都大学エネルギー理工学研究所	博士研究員	H24.11～H25.3
*	安田 志津	同上	研究補助員	H24.11～H25.5

研究項目

- ・ NMR による植物包括精密分析法の開発

⑤「プロセス開発」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	平岡 俊治	日本化学機械製造(株) 開発技術室	室長	H27.3～
*	野崎 義裕	同上 技術部	主任	H23.9～
	桂 陽子	同上 開発技術室	主任	H23.9～

研究項目

- ・ 電磁波反応システム及びリグニン精製プロセスの開発

⑥「ポリマー変換」グループ

	氏名	所属	役職	参加時期
	寺崎 博幸	花王株式会社 マテリアルサイエンス研究所第4研究室	研究室長	H27.1～

	鈴木 忠幸	花王株式会社 エコイノベーション研究所 第4研究室	研究室長	H23.12～H26.9
○	林 利夫	花王株式会社 マテリアルサイエンス研究 所第4研究室	主任研究員	H23.12～
	吉川 隼史	花王株式会社 エコイノベーション研究所 第4研究室	研究員	H23.12～H26.3
	長沢 晋也	同上	研究員	H23.12～H25.6
	丸野 裕司	花王株式会社 マテリアルサイエンス研究 所第4研究室	研究員	H23.12～
	川本 康一	同上	研究員	H25.1～
	橋ヶ谷 尚大	同上	研究員	H25.1～
	矢野 聡宏	同上	研究員	H26.1～H27.6
	田ノ上 明宏	同上	研究員	H28.1～

研究項目

・リニア型リグニンポリマーの分離と構造・機能変換

⑥「モノマー変換」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
	友納 茂樹	帝人株式会社 融合研究 所第一研究室	室長	H23.12～H24.3
	標葉 靖子	帝人株式会社 研究企画 推進部	研究支援員	H23.12～H24.2
	平川 亮太	帝人株式会社 融合研究 所第一研究室	研究員	H23.12～H25.3
	三好 孝則	同上	テーマリーダー	H23.12～H26.3
	小澤 優	同上	研究員	H23.12～H26.3
	城戸 伸明	同上	室長	H24.4～H25.3
	林田 茂	同上	室長	H25.10～H26.3
	上村 孝	帝人株式会社 先端技術 開発センター	センター長	H26.4～H27.1
	宮本 正教	同上	チーム長	H27.2～H28.5
	田中 奏	同上	研究員	H23.12～H27.9
	弘中 克彦	同上	センター長	H28.6～
○	鳥津 誠二	同上	研究員	H28.6～
*	永田 和子	同上	研究員	H27.8～

研究項目

・リグニンモノマーの分離と機能性ポリマーへの変換プロセスの開発

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について
(研究チーム外での連携や協働についてご記入ください。)

研究成果は、学会活動などの他、京都大学生存圏研究所、化学研究所、エネルギー理工学研究所の3つの大学附置研究所の共同利用・共同研究拠点活動を通して、学内外の関連研究者に発信し、関連研究者とのネットワークの形成につとめている。生存圏研究所では、先進素材開発解析システム(ADAM) 共同利用、共同研究プロジェクト(生存圏ミッション研究)を介して、マイクロ波や先端分析化学の共同利用研究を、他大学や企業と実施している。また、京都大学産官学連携本部、関西ティー・エル・オー株式会社などを介して、特許の紹介や企業との連携を図っている。マイクロ波反応装置を含むバイオマス変換プラントについて、京都大学と日本化学機械製造株式会社で共同研究契約に基づき、幅広い活用をすることで一致しており、他企業を含めたネットワーク形成や共同研究に寄与している。

リグニンからの化学品生産では、CREST とは異なる反応系と目的物(エポキシ樹脂、安定同位体ラベル化化学品原料)でNEDOプロジェクト「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」の実施分担者として参加しており、産学連携のネットワーク形成に寄与している。また、ALCA の委員として、バイオマス変換利用に関して助言を与える立場にあり、国内外の研究者や産業界との連携のネットワーク形成に寄与している。今後、さらに広範な出口側目的物や研究ネットワークの形成のために、尽力したい。

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 リニア型リグニンの分離と機能性ポリマーへの変換プロセスの開発（ポリマー変換グループ:花王株式会社、統括グループ:京都大学生存圏研究所、精密構造解析グループ:京都大学エネルギー理工学研究所）

(1)研究実施内容及び成果

これまでリグニンの誘導体化による樹脂合成の研究が行われてきたが、リグニンの高分子構造を精密に分子設計して高機能ポリマーを生産する研究分野は未開拓である。縮合構造の多いパルプ廃液の変性リグニンを使う誘導体化では、リグニンへの機能性付与の可能性は限られている。分岐構造の少ないリニア型リグニンは、誘導体化を介した機能化に有利と考えられる。そこで本テーマでは、ポリマー変換グループが、統括グループ、精密構造解析グループと連携し、分岐度の小さい高分子を選択分離する反応系を開発し、リグニン構造上の特徴を活かした高機能性ポリマー材料の創製を目指した。

従来からリグニンのエステル化、フェノール樹脂化などによる高分子合成研究が行われてきたが、それらはパルプ廃液由来の変性リグニンを使うなど、リグニンの高分子構造を精密に分子設計して高機能ポリマーを生産する試みは行われてこなかった。そこで本グループは、代表者研究グループ、他の共同研究グループと連携し、リグニン構造の精密な構造分析をもとに、当該高分子を選択分離する反応系を開発し、リグニンの構造上の特徴を活かした高機能性ポリマー材料の創製を目指し研究を行った(図1)。

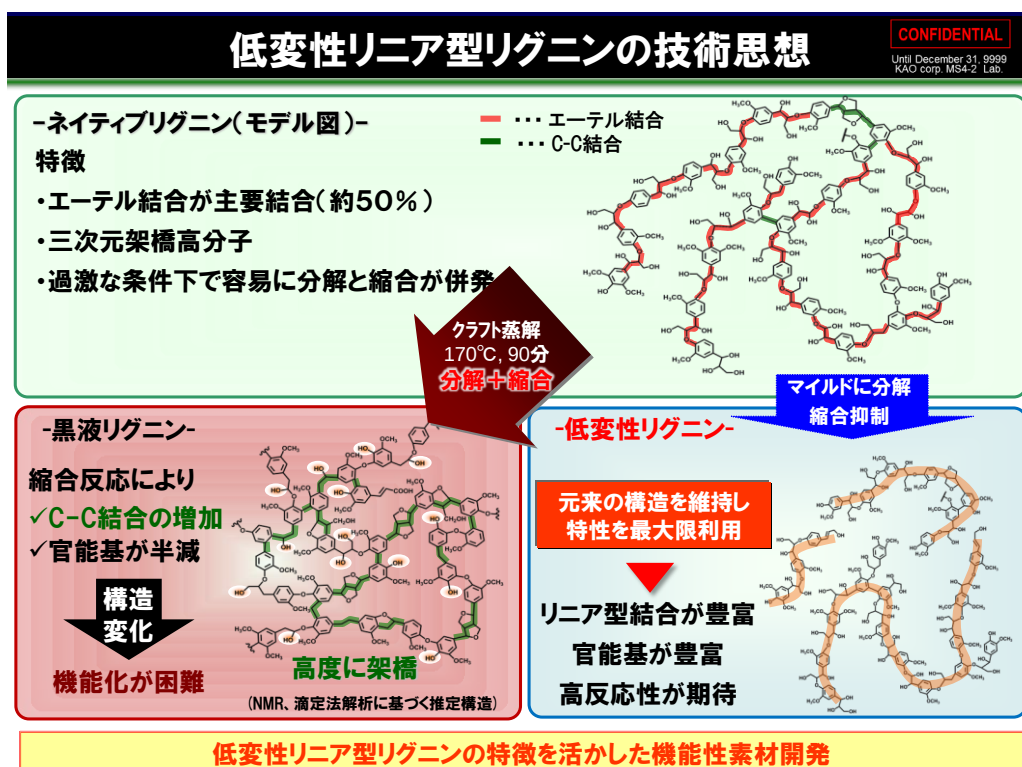


図1 低変性リニア型リグニンの技術思想

本研究により、機能性芳香族ポリマー創製に向けて優位と考えられ、分岐結合が少なく、広がりを持った低変性な溶媒可溶リグニンを高収率に得られることを明らかにした。具体的には、糖化残渣リグニンを原料として、マイクロ波加熱装置を用いて検討した結果、単独溶媒系での分解では低

リグニン抽出率(30%以下)であるのに対し、アセトン/水の混合溶媒条件下では 65.4%にリグニン抽出率が向上し、得られた溶媒可溶リグニンの重量平均分子量(Mw)は22,000となることを明らかにした。また、この系に対して、種々の酸、ラジカル捕捉剤を添加した結果、リグニン抽出率が 95%に達し、Mw は2,800 となり、ほぼ定量的に溶媒可溶リグニンとして抽出できることが明らかとなった。また、アルカリニトロベンゼン酸化 (ANBO) 法を用いてアルデヒド収率を評価した結果、混合溶媒分解系、酸+ラジカル捕捉剤添加混合溶媒系で得られたリグニンは、高いアルデヒド収率(それぞれ 33.1%、16.1%)を示し、クラフト蒸解リグニン(黒液; 同 8.9%)に比べて低変性であることが示唆されている(図2)。

そこで、得られた低変性リグニンの分子鎖構造を把握することを目的に、絶対分子量に対する各分子量における固有粘度を測定し Mark-Houwink 理論に基づき解析を行った。具体的には低変性リグニン、黒液リグニン(試薬)、G 核が β -O-4 結合のみで連結したリグニンリニアモデルポリマーを用いて測定を行い、分子鎖の広がり意味する定数 a を算出した。その結果、低変性リグニン、黒液リグニン、リグニンリニアモデルポリマーでそれぞれ $a=0.29$ 、 0.06 、 0.40 となった。これより、分岐構造を持たないリグニンリニアモデルポリマーが最も広がった構造を有していること、低変性リグニンは従来の黒液リグニンより分子鎖が広がった構造を有していることが示唆された。さらに、リグニンリニアモデルポリマーを無分岐の基準ポリマーとして、Zimm - Stockmayer 理論より分岐頻度の見積もりを行った結果、モノマーユニット100 個当たりの分岐数は、低変性リグニンで2.5 個、黒液リグニンで 8.0 個となり、低変性リグニンはリニア性が高い構造を有していることが明らかとなった(図3)。分離したリグニンは、誘導体化の反応点となるフェノール性水酸基、脂肪族水酸基、カルボキシル基の量が多く(図4)、実際、アセチル化が効率よく進行した(図5)。

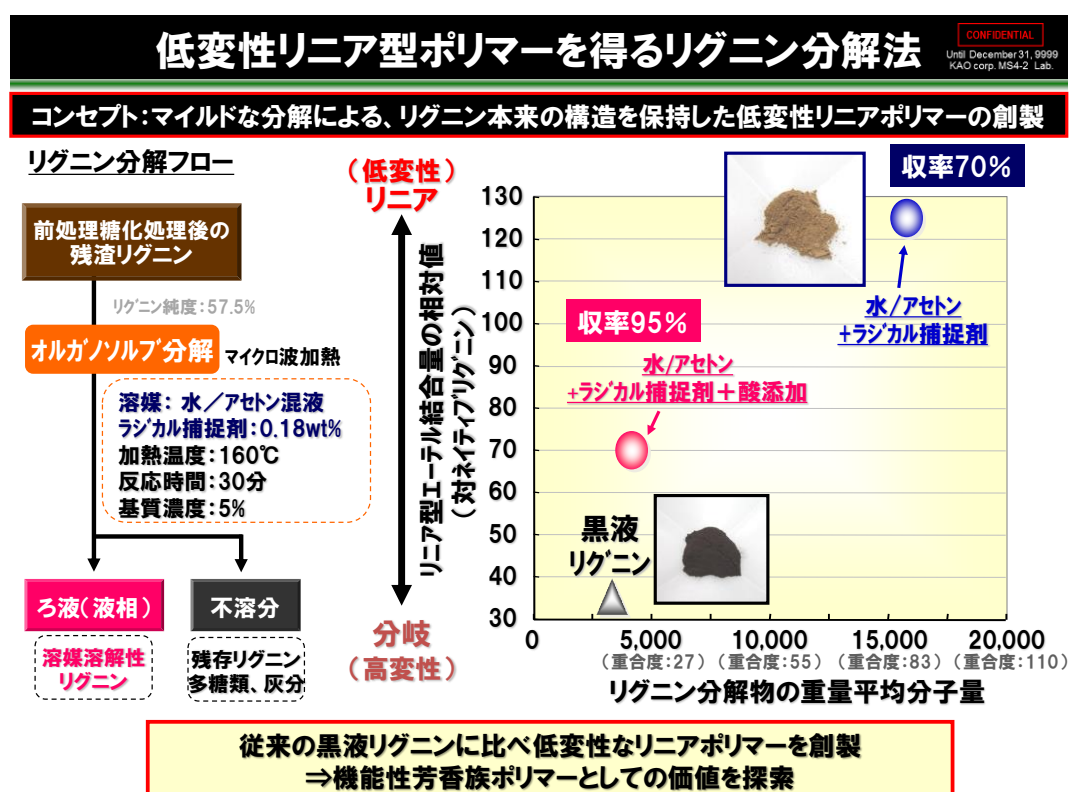


図2 低変性リニア型リグニンの分解方法

低変性リグニンの特長

CONFIDENTIAL

Until December 31, 9999
KAO corp. MS4-2 Lab.

リグニン分解物の分子量と官能基の比較

★二次元NMR (HSQC), ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR, ANBO法, 酸化還元滴定, GPC-Mark-Houwink解析

リグニン種		黒液(花王で作成*)	低変性リグニン
リニア型エーテル結合(β-O-4結合)含有量 ^a (相対値:原料を100)		34	77
重量平均分子量(Mw) ^b		3,200	8,546
反応性 官能基 ^d	水酸基(脂肪族 ^e /フェノール ^f)	11/38	52/42
	カルボン酸基 ^g	9	14
	総量	58	108
熱硬化性	硬化温度	140℃	125℃

リグニン分解物の分子鎖形態の比較

リグニン分解物の推定構造

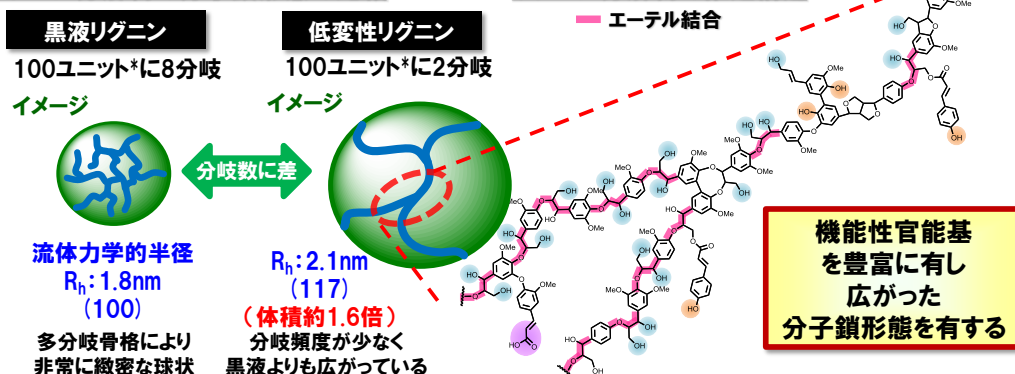
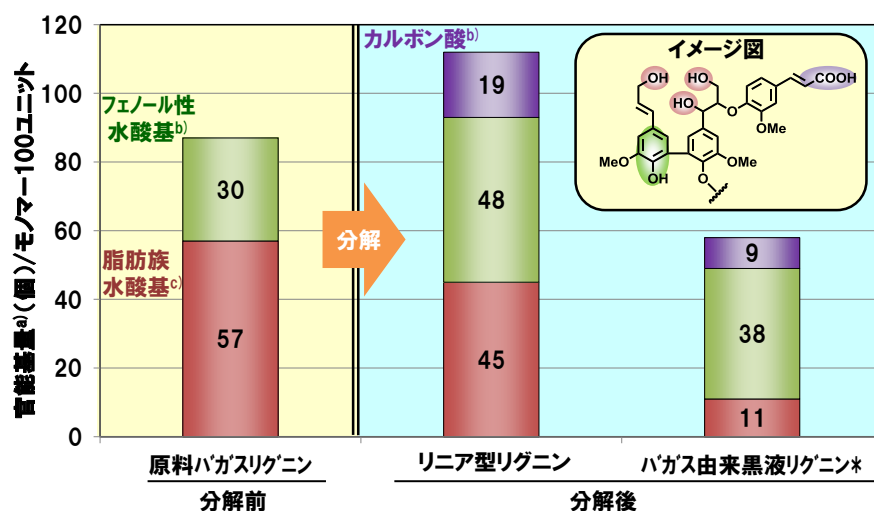


図3 低変性リグニンの特長



黒液と比較して、修飾の起点になる反応性官能基の含有量が多い

a) いずれも芳香核100個あたりの量として算出 b) 非水電位差滴定により定量 c) ³¹P-NMRにより定量 *バガスより花王で作成

図4 リニア型リグニンの官能基解析

リグニンへの官能基導入

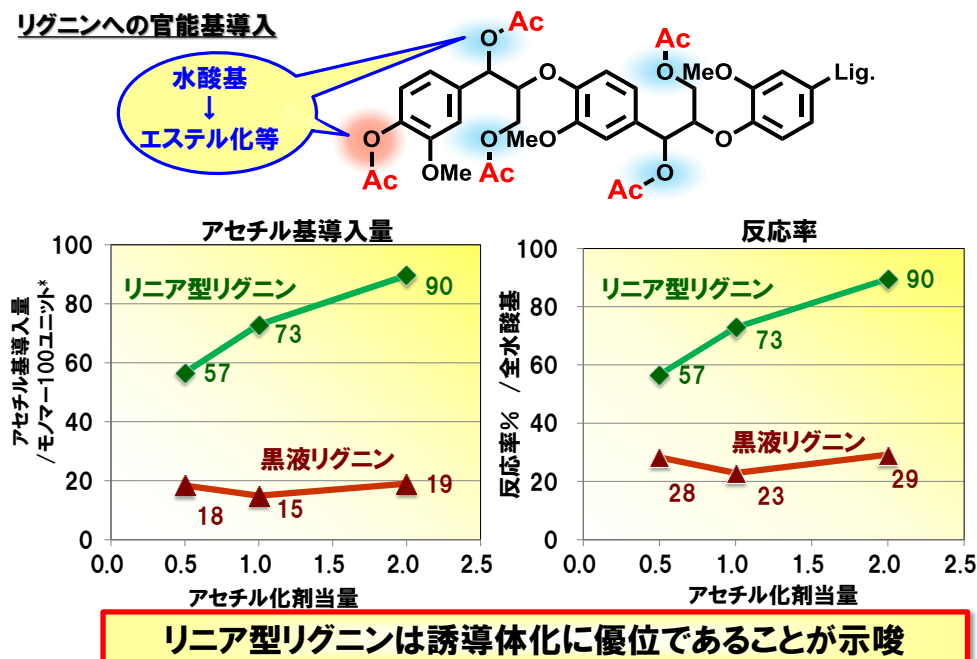


図5 リニア型リグニンの誘導体化率の分析

そこで、得られた低変性リニア型ポリマーの用途展開の検討を実施した。まず、紫外線吸収剤用途として UV 吸収スペクトルを測定した結果、UV-B 領域に吸収ピークをもち、その強度はクラフト蒸解リグニン(黒液)の2倍、汎用市販 UV 吸収剤の半分の吸収強度を持ち、UV 吸収剤として用途展開の可能性が示唆された(図6)。さらに得られているリグニン分解物の共役系の伸長により、UV-A 領域までの吸収ピーク拡張を試みたが、想定した構造には変換できなかった。

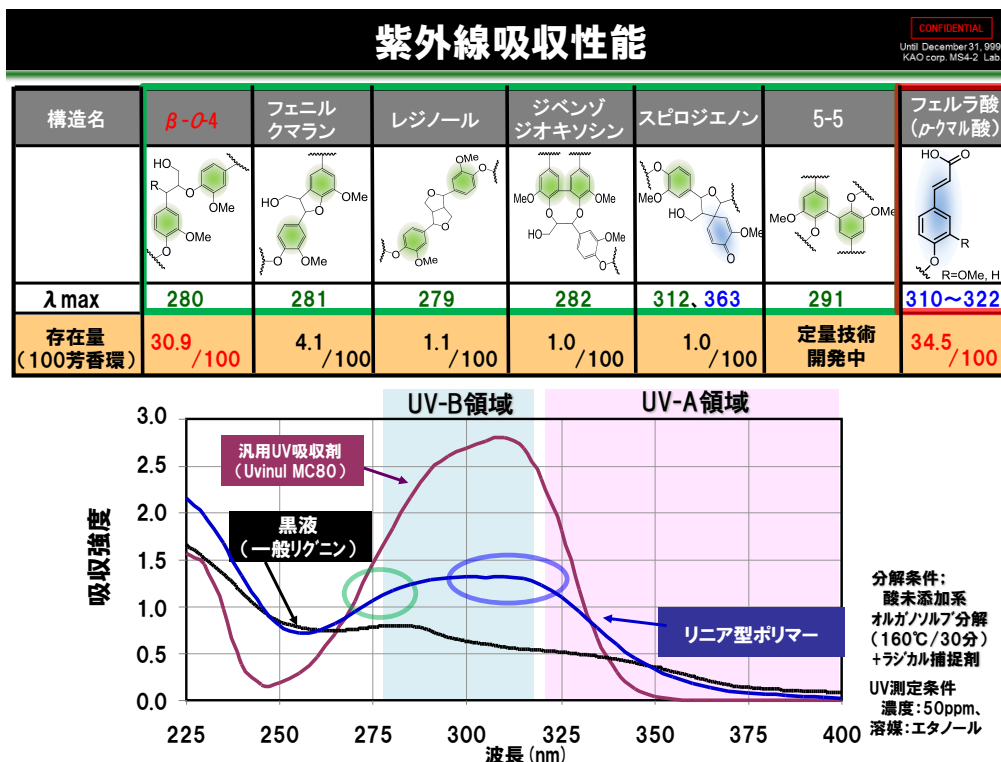


図6 低変性リニア型ポリマーの紫外線吸収性能

既存リグニン分解物とは吸着特性が異なる傾向にあることが判明したことより、さらに凝集剤としての可能性を検討した。

世界の人口はアジア地域を中心に増大傾向にあり 2050 年には 90 億人を突破すると言われており、食糧を安定生産・増収する食糧増産技術の構築が必要となる。そこで、種々の穀物の中でも栄養性・保存性に優れたダイズをターゲットとして、生育性の改善に取り組んだ。ダイズの窒素要求量(窒素として 20kg 以上/10a)は他穀物と比較して非常に高い。その為、窒素を吸収・固定化する根圏の活動性は高く、酸素呼吸量も多いことから根に十分な酸素を供給する必要があり、土壌三相構造の1つである気相率が特に重要となる。また、国内内地のダイズ主要生産地域の土壌は粘土質土壌で栽培されており、収量性の改善が望まれている。そこで、収量性が比較的低い粘度質土壌、収量性の高い黒ボク土など各種土壌を用いて、肥料量、灌水量を揃えて評価を行った。その結果、各土壌気相率と、生育性を評価するにあたり重要な指標である地下部乾物重量との間には、非常に高い正の相関関係が認められた。具体的には収量性の低い粘土質土壌の気相率は低く、収量性の高い黒ボク土の気相率は高い傾向にあった(図 7)。

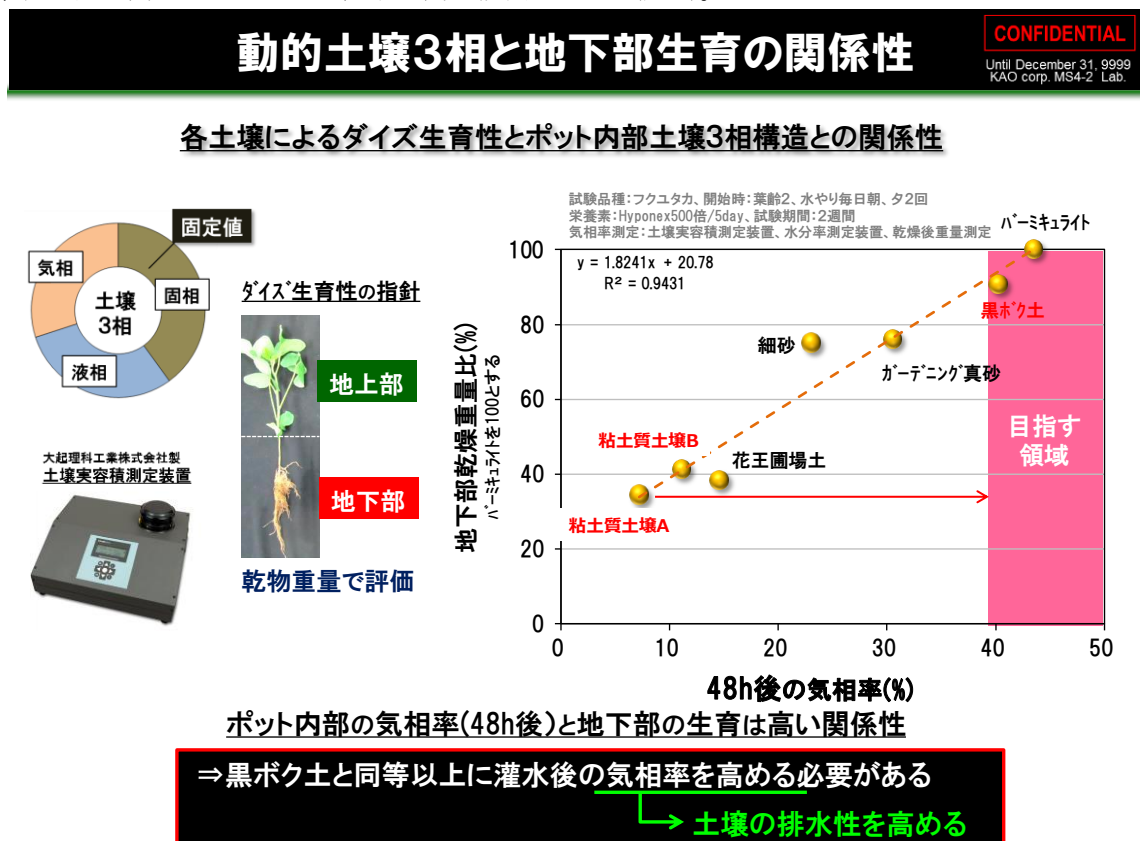


図7 各種土壌における土壌気相率とダイズ地下部生育との関係性

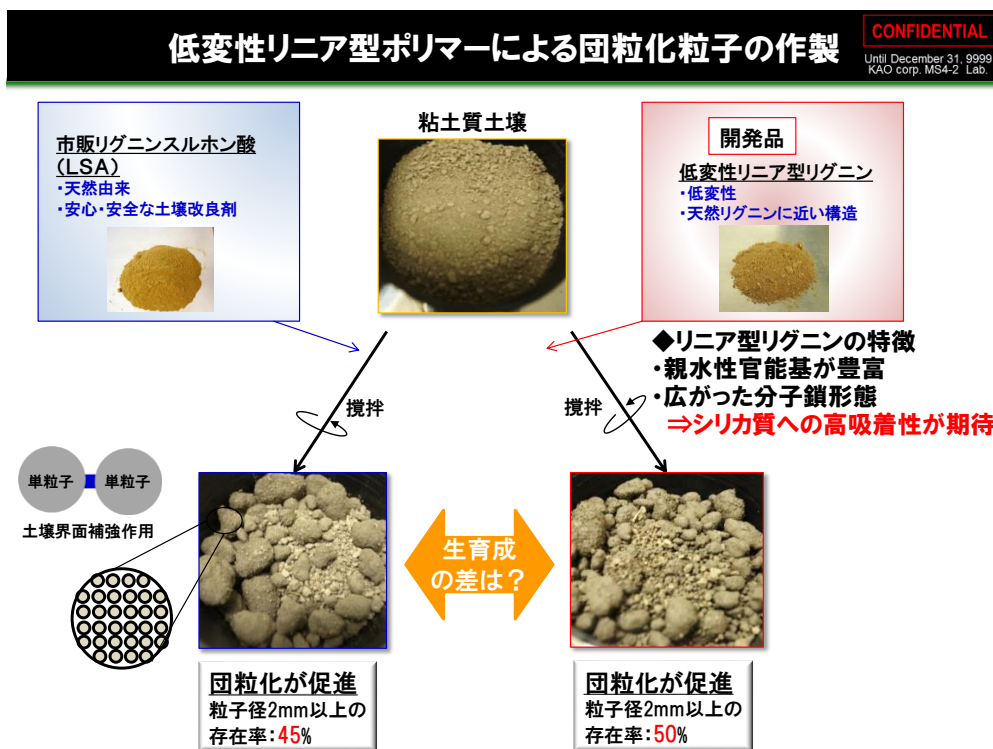


図8 低変性リニア型ポリマーによる土壌団粒化

そこで、収量性が低い傾向にある粘土質土壌に、これまでに我々によって調製されているリグニン分解物を混和して土壌粒子を団粒化することにより土壌気相率を高め、生育性を改善する検討を行った(図 8、9)。その結果、粘土質土壌にリグニン分解物を土壌に対して約 0.05wt%混和すると土壌粒子は団粒化され、気相率は 5～10%から 30～35%に増大することが確認された。そして、団粒化した土壌を用いて、ダイズの生育性を評価(3 週間のポット栽培試験)したところ、地上部乾物重が 1.7 倍、地下部乾物重が 2.5 倍に生育が顕著に促進されることが分かった。一方、市販のリグニン分解物では生育性の改善は認められなかった。市販のリグニン分解物では、団粒化を確認することはできるが、栽培期間中の灌水によって容易に団粒構造が崩壊した。これに対して、我々のリグニン分解物によって調製した団粒は、灌水しても団粒構造を維持する傾向が認められ、疎水性団粒が形成されていた。これにより、評価期間中に高い気相率を維持することができ、生育性が大幅に改善されたものと考えている。今後は、団粒形成メカニズムを詳細に解明していくと同時に、低変性リニア型リグニンポリマーによって対応できる土壌種、最終的な収量性に及ぼす影響を明確にしていく。

本結果は、リニア型リグニン誘導体が、土壌の団粒構造を制御することにより、農作物栽培による食料の増産や二酸化炭素固定化に寄与する新規材料となりうることを示す初めての報告である。リニア型リグニンポリマー・スルホン化物は、既存のリグニンスルホン酸と明確な効果の違いがあり、さらなる機能解明と植物栽培への応用が期待される。

低変性リニア型ポリマーによる大豆生育試験結果

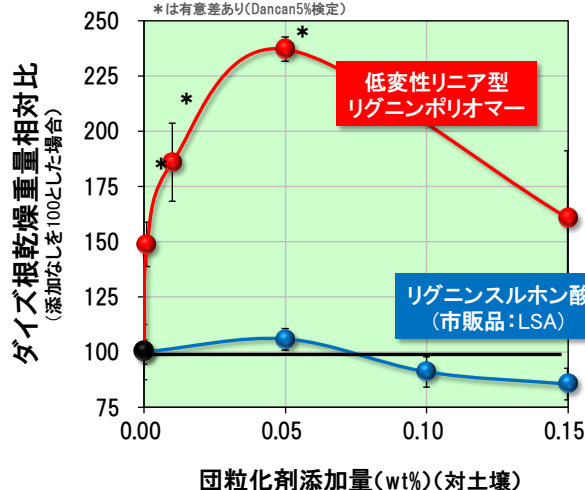
CONFIDENTIAL

Until December 31, 9999
KAO corp. MS4-2 Lab.

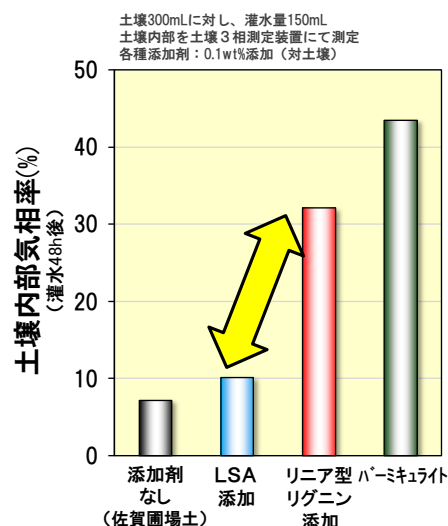
ダイズ生育試験

粘土質土壌AIに対する効果検証

栽培条件:栽培開始ダイズ葉齢2, 3
生育期間:21日間、最高気温35℃、最低気温20℃
養分:化成肥料N/P/K=4/4/4、生育、900mLポット内
※は有意差あり(Duncan5%検定)



低変性リニア型ポリマー添加により
明らかな生育促進効果



内部気相率に
明確な違いが発生

図9 土壌団粒化によるダイズ生育促進と土壌気相率改善

3. 2リグニンモノマーの分離と機能性ポリマーへの変換プロセスの開発 (帝人株式会社: モノマー変換グループ: 帝人株式会社、統括グループ: 京都大学生存圏研究所:)

(1)研究実施内容及び成果

木材から耐熱性に優れるポリマーの原料となる芳香族カルボン酸、芳香族アルデヒドを高収率で生成するマイクロ波触媒反応を、統括グループとモノマー変換グループが共同して探索するとともに、マイクロ波効果の解析について電磁波グループ、目的物の分離法、スケールアップ実験をプロセス開発グループも協力して研究を実施した。即ち、耐熱性、機械的特性、耐溶剤性、成形性などに優れるバニリン酸とエチレングリコールを構成要素とする耐熱性ポリマーVaC2の原料となるバニリン、バニリン酸を高効率で生産して、その精製法を開発するとともに(図10)、VaC2と機能の異なるバイオプラスチックの合成にも取り組んだ(図11)。

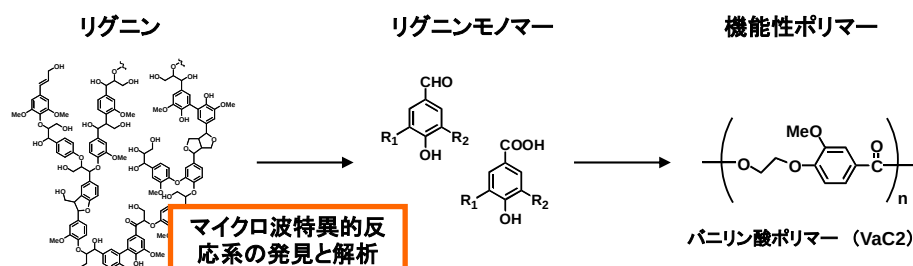


図10 リグニン分解によるバニリン、バニリン酸の生産と高性能ポリマーVaC2 への変換

表1 銅錯体・過酸化水素マイクロ波反応によるリグニンモノマーの生成*

樹種	バニリン	バニリン酸	シリングアルデヒド	シリング酸	合計収率
スギ	4.5	1.3	0.0	0.0	5.8
<i>Eucalyptus globulus</i>	1.0	trace	8.8	1.6	11.4
ブナ	1.7	trace	4.9	0.5	7.1

*収率は、乾燥木材当たりの生成物の重量パーセント

スギは、200 °C, 20 分反応、広葉樹は、200 °C, 30 分反応

針葉樹スギからバニリンとバニリン酸、広葉樹ユーカリおよびブナからバニリン、バニリン酸、シリングアルデヒド、シリング酸を高収率で生成する触媒反応を、統括グループとモノマー変換グループが共同して幅広く探索した。これまで、これらの芳香族アルデヒドや芳香族カルボン酸類は、アルカリニトロベンゼン酸化 (ANBO) により高収率で得られることが知られていたため、マイクロ波アルカリニトロベンゼン酸化による変換効率を基準にスクリーニングを行った。その結果、銅錯体と過酸化水素を用いた反応系で、アルカリニトロベンゼン酸化を上回る高い収率で芳香族アルデヒドや芳香族カルボン酸類が得られることを見出した（特許出願）。本反応は、通常加熱に比べてマイクロ波反応により、生成物の収率が 2 倍に向上することを見出した（表1）（マイクロ波効果と周波数の影響解析の詳細は、「リグニン分解・分離のシステムの研究開発」に記載）。シリング核、 β -O-4 結合が多い広葉樹 *Eucalyptus globulus* では、リグニン重量当たり 50%を超える目的物が得られた。また、本反応を促進して収率を高める添加剤も見出した。アルカリニトロベンゼン酸化は、ニトロ化合物の安全性や回収・再利用などの点から産業応用は困難であるのに対し、本反応系は、安価な触媒と過酸化水素を利用している点から、産業応用へのポテンシャルをもつ反応系と考えられる。このため、連続式マイクロ波反応装置を用いたスケールアップ実験を、モノマー変換グループ、プロセス開発グループ、統括グループが共同で実施した。大スケールの実験でも目的物が生成したが、大スケールでは反応の制御が難しいため、酸化剤として酸素を使う反応系を、統括グループが開発し、プロセス開発グループ、電磁波グループが開発した 915MHz 連続式マイクロ波反応装置をもちいてスギ材分解の実証試験を行った（915MHz 連続式マイクロ波反応装置の詳細は、「4.3 電磁波照射反応システムの研究開発」に記載）。

分解物の精製に関しては、目的のバニリン、バニリン酸（分子量 150 程度）と高分子量帯の副生成物（分子量約 300）の分離を目的として、各種 NF 膜を用いた膜分離法による分離条件の検討を行った。処理液の pH や透過流束の影響を評価し、最も効率的な分離条件を見出した。即ち、NF 膜 NTR-7450 を用いて pH3 で粗精製を行うことにより、多くのバニリン、バニリン酸を透過液側へ取り出すことが可能であることを示した。本実験により、前処理や処理速度など膜分離をスケールアップする上での課題も明らかにした。

膜分離法は工業化のための課題が多いことから、溶媒抽出法による目的物の精製法を検討し、木粉分解物から、有機溶媒抽出、酸析を組み合わせることで粗バニリンを分離し、粗バニリンを酸化してバニリン酸に変換した後に、蒸留プロセスを組み合わせることで機能性ポリマーの原料となるバニリン酸を高効率で得られることを見出した（図 12）。

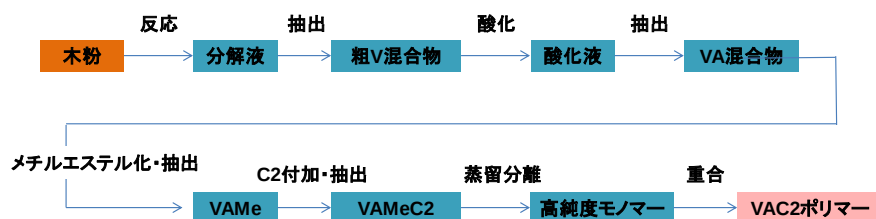


図 11 有機溶媒抽出と酸化反応、蒸留を組み合わせた木材のマイクロ波分解物からのバニリン酸系耐熱性ポリマー(VAC2)の合成ルート

機能性ポリマーの合成に関しては、バニリン酸と *p*-ヒドロキシ安息香酸の共重合体を合成し、このポリマーが溶融製膜フィルム化できることを見出した(図 12)。また、2軸延伸機にてバッチ延伸処理試験も実施し、フィルムとしての加工性があることを見出した。加飾フィルムとしての可能性検証のため、インサート成形および真空成型の試作を実施し良好な成形性を確認した。さらに、共重組成が及ぼす物性および加工性の評価を行った。PET、PMMA、ポリ乳酸を比較対象として本ポリマーの特性を解析し、バニリン酸と *p*-ヒドロキシ安息香酸の共重合体は、表面硬度が PMMA と同等であり、耐薬品性は PET より優れることを明らかにした。本ポリマーは、大腸菌や黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を示した。このように、バニリン酸と *p*-ヒドロキシ安息香酸の共重合体は、加熱延伸性をもち、3 次元加飾加工にも対応可であるユニークなポリマーであり、展示会出展などを通して用途探索を行った。

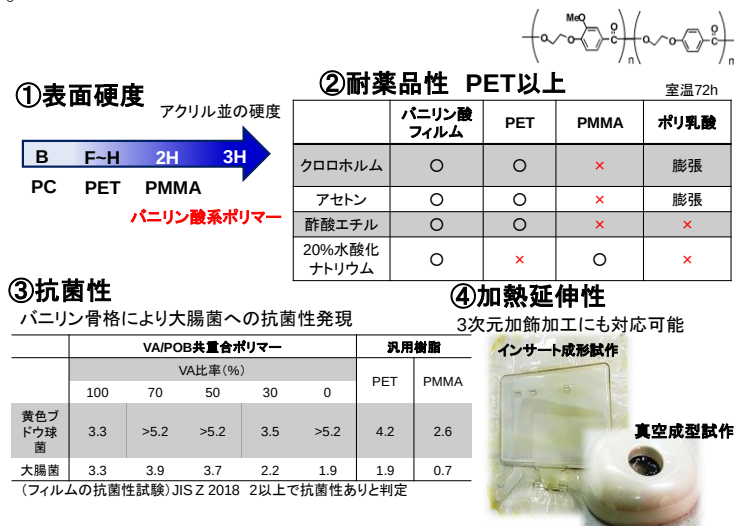


図 12 バニリン酸・*p*-ヒドロキシ安息香酸共重合体の機能解析

4. 3 電磁波照射反応システムの研究開発（電磁波解析グループ：京都大学生存圏研究所、プロセス開発グループ：日本化学機械製造株式会社）

(1)研究実施内容及び成果

マイクロ波反応は、市販装置の 2.45 GHz 帯による実験がこれまで行われてきたが、2.45 GHz 帯の反応が、高い反応効率を持つとは限らない。これまで、周波数をシームレスに変化させて反応を行う電磁波化学反応装置は市販されていないことから、マイクロ波帯を含む電磁波化学反応の周波数依存性はほとんど明らかにされていない。本研究では、新規に広帯域の電磁波を照射できる反応装置を開発し、リグニン分解触媒反応の周波数依存性を明らかにして、電磁波反応の特徴を活かしたリグニン分解系を開発することを目的とした。本研究は、バイオマス変換のみならず、様々な電磁波化学反応の開発や基礎研究にも貢献する基盤技術となる。本研究では、広帯域な電磁波反応容器の開発と同時に、大型化、工業化に有利な 915 MHz の連続式反応装置も開発し、機能性ポリマー原料となるバニリン生産の実証試験を行った。

広帯域電磁波を照射できる加熱反応装置は現存しないため、三次元電磁界シミュレータを用いて電磁波照射反応容器を設計し、試作によるフィードバック実験を通して装置を完成させた。開発した反応装置を用いて、被加熱物サンプルを投入した電磁波照射システムの効率を定量的に評価した。研究期間の前半において周波数を連続的に可変できる広帯域電磁波照射容器を、研究期間の後半において特定の周波数における狭帯域電磁波照射容器を開発した。

広帯域電磁波照射容器を開発した大きな動機づけは、電磁波に関わる物質の電気定数のうち特に誘電率が周波数依存性および温度依存性を持つことに由来する。誘電率は電磁波の電界が印加された時に物質内に発生する電束密度の比として定義され、マイクロ波帯に

における電磁波加熱原理である誘電加熱の起こりやすさを表す重要な電気定数である。誘電率は物質によって固有の値を持つとともに周波数特性や温度特性を持つため、電磁波を利用した材料プロセスには物質に応じた最適な周波数があると考えられるが、従来のマイクロ波加熱研究は電子レンジで利用されている周波数 2.45 GHz 帯での研究がほとんどであった。このため、様々な周波数帯での電磁波材料プロセスを検討するための広帯域電磁波照射容器を開発した（特許出願、論文発表）。一方、狭帯域電磁波照射容器については、電磁波材料プロセスの高効率化及び高速化を目的として、特定の周波数で電磁界共振特性の良い容器を開発することにした。研究開発手順としては、3次元電磁界シミュレータを利用して容器を設計し、実際に試作して評価を行った。

以下、開発した照射容器の順に、(A)同軸型広帯域電磁波照射容器、(B)小型広帯域電磁波照射容器、(C)2.45 GHz 帯均一マイクロ波照射容器、(D)915 MHz 帯方形導波管シングルモードマイクロ波照射容器について各々の研究実施内容及び成果について述べる。

(A)同軸型広帯域電磁波照射容器

電磁波照射容器の広帯域化を実現するためには、照射容器内における電磁波伝搬特性が周波数に依存しないことが重要である。例えば、マイクロ波加熱で一般的に利用される伝送線路である導波管にはカットオフ周波数が存在し、カットオフ周波数以下の電磁波は導波管内を伝搬することができない。そこで、カットオフ周波数を持たない伝送線路の一つである同軸線路を照射容器に応用することによる同軸型広帯域電磁波照射容器を開発した（図 13）（特許出願、論文発表）。

開発した容器の特徴として、同軸線路の内導体と外導体の間にテフロンを材質とするテーパ状のブロックを挿入した。このテフロンブロックの挿入により、電磁波入射端での電力反射を劇的に低減させることができた。試作した容器は容量 360 ml でとなった。ネットワークアナライザを用いた反射係数測定の結果、注入する液体サンプルを超純水とした場合には周波数 1.1 GHz から 2.7 GHz の範囲において反射電力 10%以下を達成した。液体サンプルを 0.1 M の NaOH 水溶液とした場合には周波数 800 MHz から 2.7 GHz の範囲において反射電力 2%以下を達成した。また半導体増幅器を用いて、周波数 915 MHz、1.7 GHz、2.45 GHz において 100W の電磁波出力を用いて加熱試験を実施したところ、超純水、NaOH 水溶液ともにどの周波数においても 5 分で 5℃程度の温度上昇を得た。

(B)小型広帯域電磁波照射容器

同軸型広帯域電磁波照射容器は、電磁波の反射は予定通り低減できたものの加熱速度が十分ではなかった。これは、ステンレス金属製容器の体積や表面積が大きく、容器からの伝熱や輻射熱による熱損失が大きかったためであった。また、同軸型広帯域電磁波照射容器は、構造上の問題によりマグネチックスターラーによる攪拌ができなかった。このため、容器を小型化することによる容器改良を試みた（図 14、15）。ただし、単純な寸法縮小による小型化では、入射可能な周波数が高周波側にシフトしてしまうため、容器への電磁波入射方法を変更した。

具体的には、容器を同軸構造から単純な円筒構造に変更し、円筒に対して垂直方向から同軸線路で電磁波を入射することとした。また電磁波の反射低減のために同軸構造の一部にテーパ状のテフロンとアルミナを組み合わせることにした。試作した容器は容量 20ml であり、耐圧 2 MPa を有する。またマグネチックスターラーによる攪拌も可能である。

ネットワークアナライザを用いた反射係数測定の結果、注入する液体サンプルを超純水とした場合には周波数 1.45 GHz から 2.7 GHz の範囲において反射電力 10%以下を達成した。液体サンプルを 0.2 M の NaOH 水溶液とした場合には周波数 500 MHz から 740 MHz 及び 1.6GHz から 2.7 GHz の範囲において反射電力 10%以下を達成した。また半導体増幅器を用いて、周波数 1.7 GHz、2.45 GHz において 100W の電磁波出力を用いて加熱試験を実施したところ、超純水、NaOH 水溶液ともにどの周波数においても約 6 分で室温から 100℃までの温度上昇が確認できた。以上の結果より、利用可能な周波数帯域は同軸型広帯域電磁波照射容器に比べて狭まったものの、十分な加熱速度を有する広帯域電磁波照射容器が完成した。開発した容器は、銅錯体反応によるリグニン分解実験に利用した。

(C)2.45 GHz 帯均一マイクロ波照射容器

複数のサンプルを同時に加熱することができる周波数 2.45 GHz 帯用の均一マイクロ波照射容器を開発した(図 16)。開発した容器は同軸伝送線路構造を有しており、内導体と外導体の間に試験管を挿入する方式とし、原理的には内導体と外導体の間に挿入でき得る限りの試験管本数での加熱が可能である。製作した装置は、4 本の試験管を同軸構造の外導体円周近くに沿って方位角 0° 、 90° 、 180° 、 270° の位置に配置した(図 16)。ネットワークアナライザを用いた反射係数測定の結果、注入する液体サンプルを超純水 2ml とした場合に周波数 2.429 GHz 付近において反射電力 10%以下を達成した。また半導体増幅器を用いて、周波数 2.429 GHz において 4 W(試験管 1 本あたり 1 W 相当)の電磁波出力を用いて加熱試験を実施したところ、試験管 4 本間の最大温度差は 1.0°C から 1.2°C であり、均一マイクロ波照射容器の開発に成功した。

(D)915 MHz 帯方形導波管シングルモードマイクロ波照射容器

統括グループ、電磁波グループの共同研究成果から、周波数が従来のマイクロ波加熱研究である 2.45 GHz 帯よりも低い 915 MHz 帯の電磁波を用いた方が、リグニンからの機能性ポリマー原料の生成効率が低い可能性があることが分かり、それを踏まえて、915 MHz 帯方形導波管シングルモードマイクロ波照射容器を開発した(図 17)。シングルモードマイクロ波照射容器は同軸導波管変換器、3 スタブチューナ、アイリス、アプリアータ、可変短絡端により構成される。半導体増幅器を用いて、周波数 915 MHz において液体サンプルを加熱したところ、温度条件によって出力電力を調整することにより加圧条件下でサンプル温度 190°C を達成した(本装置を用いたリグニン分解反応に及ぼす周波数の影響は、後述の (G) リグニンモノマー生成反応におけるマイクロ波効果、周波数効果の解析を参照)。

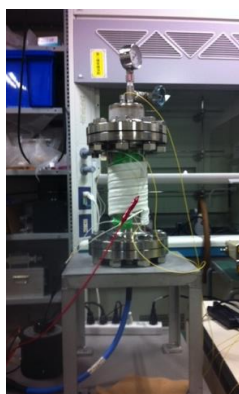


図 13 同軸型広帯域電磁波照射容器

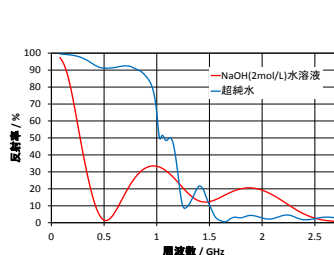


図 14 小型広帯域電磁波反応容器の反射率シミュレーション

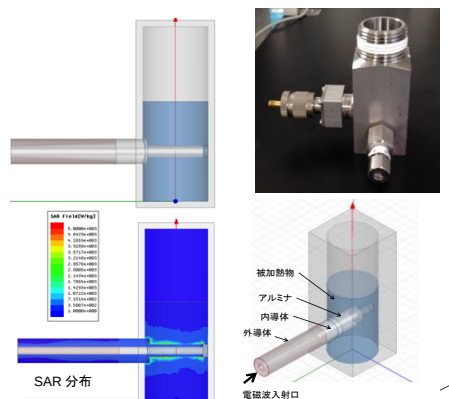
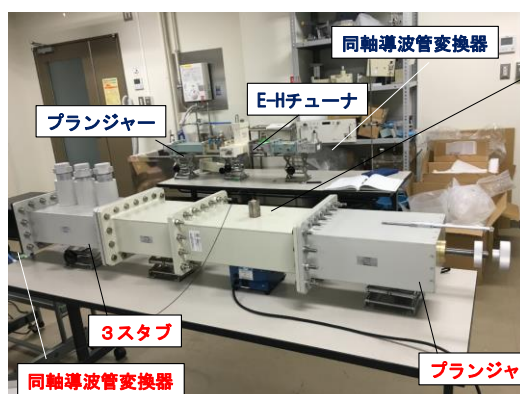


図 15 小型広帯域電磁波照射容器



図 16 2.45 GHz 帯均一マイクロ波照射容器



試料固定用ホルダー

図 17 915 MHz 帯方形導波管シングルモードマイクロ波照射容器

(E) 915MHz 連続式マイクロ波反応装置の開発

加熱装置に利用するマイクロ波の周波数に関しては、これまで 2450MHz が中心であり、915MHz 反応装置の開発事例は少ない。とりわけ、バイオマス処理に適した 915MHz 連続式マイクロ波反応装置は新規な開発が必要である。2450MHz はユニット当たりの最大出力が 6kW 程度と小さく、100kW 級以上の実用規模装置での採用は技術的にも価格的にも困難を伴う。これに対し、915MHz は 100kW 程度以上の最大出力が可能であり、さらに装置大型化に伴う加熱ムラ抑制やマイクロ波の浸透距離という面でも 2450MHz より優れている場合が多い。また、統括グループ、モノマー変換グループは、マイクロ波により通常加熱より2倍の収率を与えるマイクロ波反応を見出したが、この反応は 2450MHz より 915MHz の方が生成物の収率が高いことが明らかとなった。

このため、本研究では原料処理量 10~20 L/h 規模の 915MHz 連続式マイクロ波反応装置を開発した。セラミック反応管内にスネークポンプで試料を送り出すプロトタイプを試作機を開発して木材の分解実験を行った結果、供給ラインの固形分溜り、空気溜り等の課題があることが明らかとなり、これらの問題点を解決するため、原料を圧送方式で供給するシステムや、反応物をバッファー層に入れた後に、反応層側と排出側の圧力を遮断してから、排出するバルブシステムの改造を行い、性能を以下の木材の分解実験で実証した。

(F) 915MHz マイクロ波連続装置を用いたリグニン分解実証試験

開発した 915MHz マイクロ波連続装置を用いて、スギ材からのバニリン製造試験を、プロセス開発グループ、モノマー変換グループ、統括グループ、電磁波グループが共同で実施した。過酸化水素を酸化剤として使用する反応では、急激な過酸化水素の分解がセラミック管内で起きて破損する事例が発生した。このため、統括グループが、酸素を酸化剤として利用する反応の有効性をラボ実験で実証し、スケールアップ実験に適用した。実験の結果、酸素ガスを使用し、連続して 915MHz マイクロ波反応装置により木材の分解を行い、バニリンが生成することを実証した。今後は、大口径(40A→80A)のセラミック管を使用した昇温試験を行い、915MHz マイクロ波連続装置の特性解析を進めて行く計画である。915MHz では 100kW 程度以上の最大出力が可能であることから、連続式装置を開発して運転実証に成功したことは、マイクロ波反応の大型化への重要なステップを一段のぼったと言える。なお、リグニン分解実験は、2.45GHz の 10L 反応装置、大型連続式反応装置でも実施した。

(G) リグニンモノマー生成反応におけるマイクロ波効果、周波数効果の解析

マイクロ波効果をもつリグニンモノマー生成反応の解析では、木材を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、2.45GHz マイクロ波で銅錯体と過酸化水素共存下で加熱し、反応生成物を GCMS で定量した。この実験では、空洞共振器を用いて電場と磁場の分離を行い、反応促進効果をもつ因子を解析した。その結果、マイクロ波電界成分が最もバニリンとバニリン酸の収率を向上させるが、磁場成分も外部加熱より高い収率を与えた(図 18)。マイクロ波が、これらのリグニンモノマーの生成を促進する機構として、木材細胞壁の高分子間ネットワークの緩みに寄与する機構やリグニンの β -O-4 結合の切断に直接寄与する機構など、様々な要因が考えられる。本研究では、マイクロ波が、リグニンの β -O-4 結合の切断に直接影響を及ぼすか否かを明らかにするため、 β -O-4 リグニンジマーモデルの分解を、外部加熱とマイクロ波加熱で、同一温度、同一反応時間行い、生成物の量を測定した。その結果、リグニンジマーモデルからのバニリン、バニリン酸の収率が、マイクロ波により上昇することを明らかにした(図 19)。

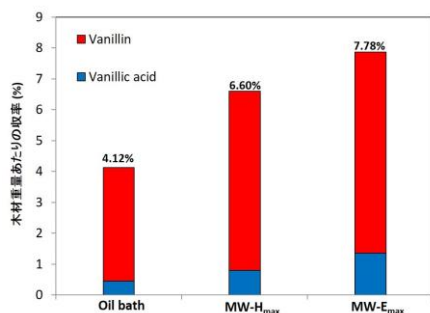


図 18 2.45GHz マイクロ波加熱 (180°C, 10min) によるスギ材からのバニリン及びバニリン酸収率

AC:オートクレーブによる外部加熱

Hmax: マイクロ波による磁場加熱

E_{max}: マイクロ波による電場加熱

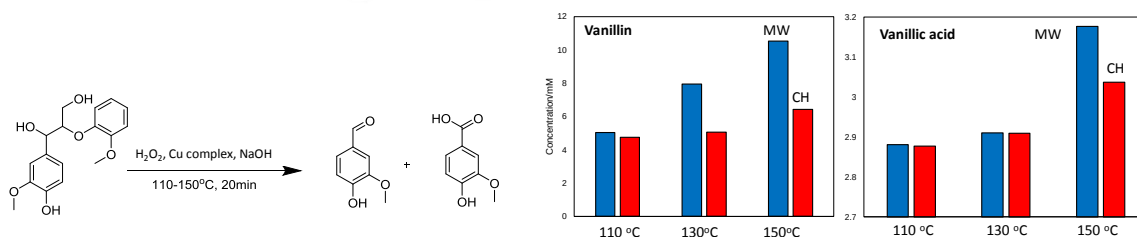


図 19 2.45GHz マイクロ波加熱による β -O-4 リグニン二量体モデルからのバニリン及びバニリン酸収率

さらに、リグニンモノマー生成反応におけるマイクロ波効果の電磁波周波数依存性を解析した。この実験では、2.3-2.7GHz のマイクロ波周波数をパラメータとし、木質由来のリグニンを同様の反応条件下で加熱し、生成物を GCMS で定量した(図 20-21)。その結果からは、周波数が低くなるほど、バニリン収率が增加することが読み取れる。この傾向は、バニリン酸生成において特に顕著に観測される。各温度における収率の差分がそれぞれの標準偏差より大きいことを考慮すると、(N=4)、得られたデータは何らかの物理現象を観測している可能性がある。この測定では、装置による系統誤差を排除することが困難であることから、次に示す低周波数(915MHz)のマイクロ波加熱実験を行なった。

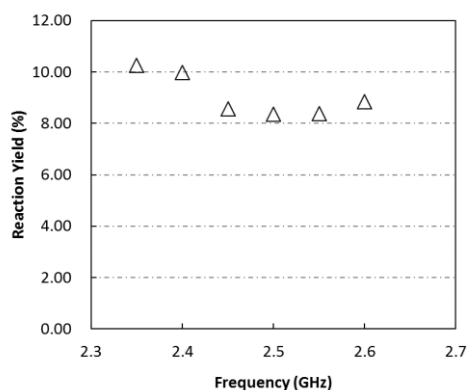


図 20 電界加熱 180°C , 10min 保持処理におけるバニリン収率(N=4)。

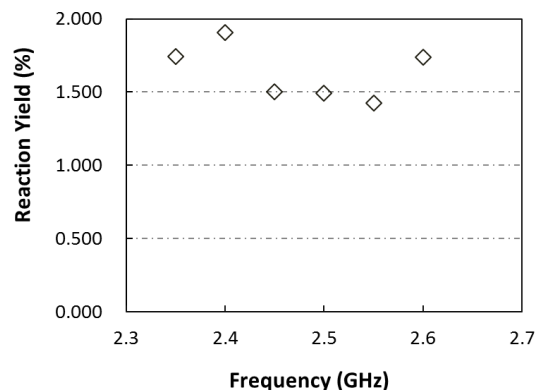


図 21 電界加熱 180°C , 10min 保持処理におけるバニリン酸収率(N=4)。

低周波数帯のマイクロ波により、バニリン・バニリン酸収率が向上することは、シミュレーションの観点からも確認されている。図 22 は 2N-NaOH_{aq} に浸されたおがくずの周りの温度分布を、COMSOL により算出した反応系の温度上昇予測である。マイクロ波周波数が低くなるにつれ、おがくず周りの溶液温度が向上していることが見て取れる。この計算結果からは、バニリン生成反応サイトとして有力な候補である領域が、観測温度よりも局所的に高いことが示唆されている。そのため、分解反応速度が反応温度に依存することを考慮すれば、915MHzマイクロ波加熱処理によりバ

ニリン・バニリン酸が高収率で得られることが予測される。

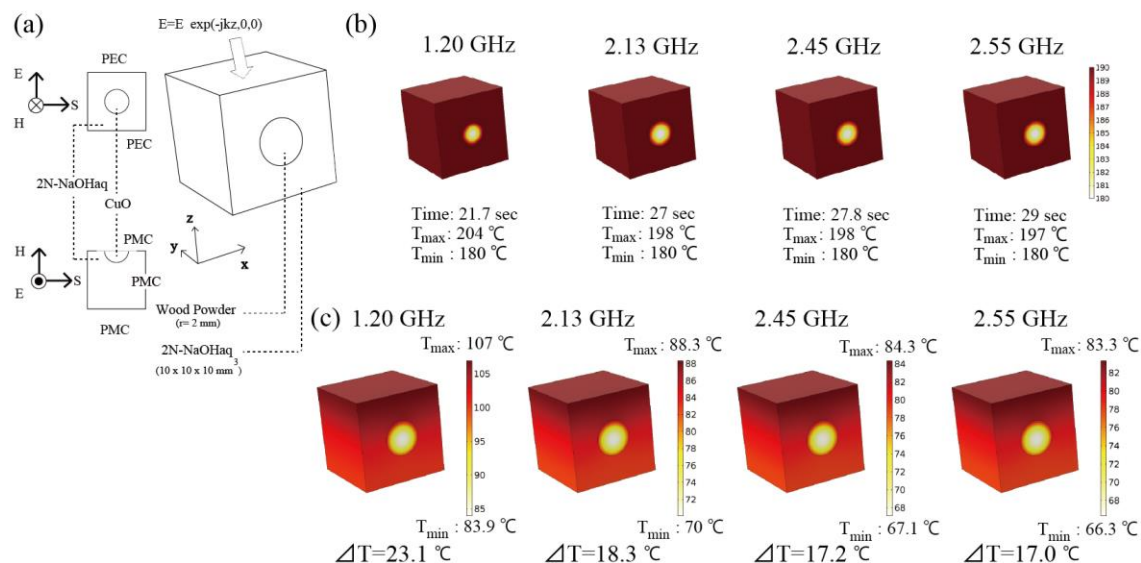


図 22 微小領域に配置された 2mm の「おがくず」のモデルと計算により算出された周辺の温度分布。COMSOL による計算結果から、周波数が低くなるに伴い、おがくずの周辺温度が向上していることが示唆された。

上記のことから、マイクロ波周波数を 915MHz にすると、対象反応収率が向上する可能性が示唆された。この議論の結論をえることを目的とし、915MHz 空洞共振器を構築し、同様の反応条件化で 2.45GHz と 915MHz マイクロ波加熱処理後のバニリン、バニリン酸の収率を比較した。図 23、24 はオイルバス、915MHz マイクロ波電界加熱、2.45GHz マイクロ波電界加熱処理で得られたバニリン・バニリン酸収率を比較したグラフである。バニリン収率において 915MHz 処理はオイルバスに比べて 3.6 倍高い収率 (190 °C) を示し、バニリン酸収率において 915MHz 処理はオイルバスに比べて 48 倍高い収率を示した。また、各処理全てにおいて 2.45GHz 処理よりも 915MHz の収率が高いことが示されており、これまでの仮説を裏付ける結果である。

本結果をもって、リグニンからのバニリン・バニリン酸生成反応におけるマイクロ波効果は、周波数依存性を持ち、2.45GHz 帯に比べ低周波数の 915MHz が反応に適していると結論した。

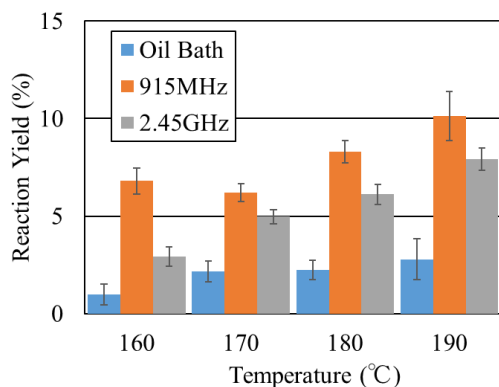


図 23 電界加熱 190 °C , 10min 保持処理における各周波数マイクロ波照射後のバニリン収率 (N=4)。

(1) 研究実施内容及び成果

本研究では木質リグニンの部分構造であるベンジルアルコール、メキシベンゼン、リグニンの

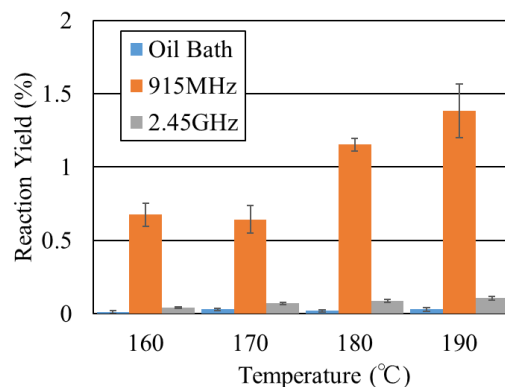


図 24 電界加熱 190 °C , 10min 保持処理における各周波数マイクロ波照射後のバニリン酸収率 (N=4)。

主要構造である β -O-4 結合の酸化に有効な金属化アミノ酸触媒 (Ru 結合型ノルバリン)を開発し、これらにファージディスプレイによって選択したリグニン親和性ペプチドを結合することにより、木材基質からリグニン選択的酸化分解を行える人工リグニン分解酵素の開発を目的とした研究を行った(図 25)。本研究では最終的に発見、開発した金属化ペプチド酸化触媒によるリグニン分解反応を、さらに電磁場照射化で行うことによって木粉や廃木材からの実用的なリグニン分解反応への展開を視野に入れた包括的な研究を目指した研究を行う。

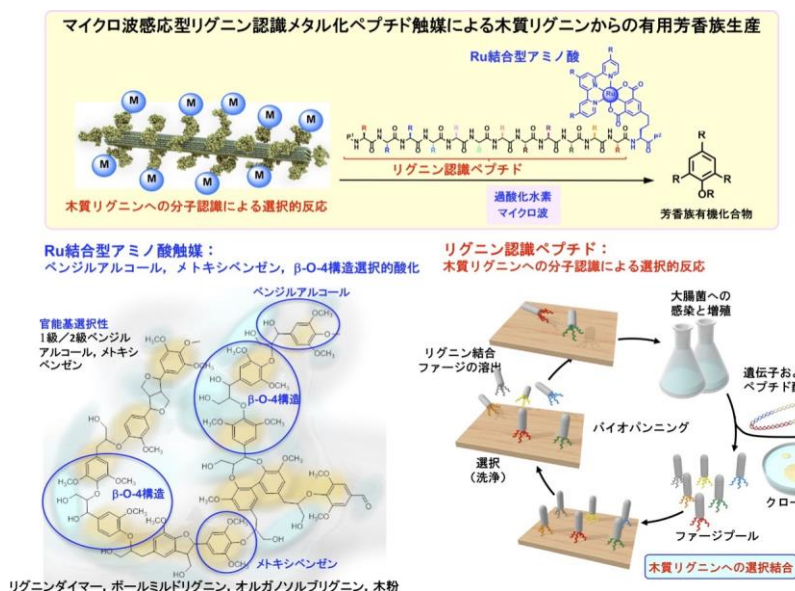


図 25. リグニン分解金属化ペプチドの開発

(A) リグニン親和性ペプチドの探索

リグノセルロースを総合的に利用するバイオリファイナリーでは、リグニンの選択的分解が重要な鍵となる。リグニンを認識して結合する触媒は、この目的に有用と思われるが、不規則高分子であるリグニンを分子間相互作用に基づいて精確に認識して結合する分子を見出すことは困難であった。統括グループと金属化ペプチドグループはタンパク質リグニン間相互作用の理解と高効率リグニン分解触媒の開発を目指して、ファージ表面提示ライブラリーを利用して針葉樹及び広葉樹材から抽出分離したミルドウッドリグニン (MWL) に対して親和性を持つ新規分子の探索を試み、MWL に配列依存的に結合するペプチド C416 を見出した。また C416 の一アミノ酸変異によりペプチドのリグニン親和性に関わる要因を解析した。リグニン親和性分子の創出は、リグニンへの結合性および特異性を制御した合成触媒、リグニン分解酵素、糖質分解酵素などの開発につながると考えられる。見出したペプチドは、リグニン分解金属化ペプチド触媒に結合させて、リグニン分解能を評価した。またペプチドの構造的特徴を解析するため、円二色性 (CD) スペクトル解析および分子モデリングの構築を行った。

スギまたはユーカリから単離した Milled Wood Lignin (MWL) を標的分子として用い、ランダムな 12 アミノ酸からなるペプチドを含むファージペプチドライブラリーと混合してバイオパンニングを行った。さらに、得られたペプチドの特性を調べるために、表面プラズモン共鳴 (SPR) を利用したリグニンとの相互作用解析を検討した。バイオパンニングを 4 ラウンド繰り返した後、単離したシングルクロンのアミノ酸配列を解析した結果、いくつかの相同性の高い配列が見出された。これらのことから、スギまたはユーカリの MWL に親和性を持つペプチドが有意に選択されたことが示された。さらに、相同性の高い配列をペプチド合成し、リグニンに対する結合親和性を調べるために、SPR 測定を行った。リグニンを固定化したセンサーを用いて測定を行った結果、数種のペプチドが明らかに強いシグナルを示した (図 26)。

C416（アミノ酸配列：HFPSPIFQRHSH）がスギやユーカリの MWL に対して最も高い親和性を持つことが明らかとなった。さらにどのアミノ酸残基がリグニン認識に関わるかを調べるため、1 アミノ酸置換の変異体を作製し、SPR 解析を行った。Phe2 の Ile への置換（C416-3b）によりリグニン親和性が大きく低下した。これに対し、Ser11 の Ile への置換（C416-2d）ではリグニン親和性が向上した。これらのアミノ酸残基はリグニン親和性に及ぼす影響が大きいと考えられる。一方、Phe7 の Ile への置換（C416-3d）では、針葉樹リグニン（CMWL）に対しては大きな親和性の変化をもたらさなかったのに対し、広葉樹リグニン（EMWL）に対しては、親和性を大きく低下させ、このペプチドの 2 つのリグニンの認識に違いがあることが示された。また、CD スペクトルでは、ランダムコイル構造を示し、C416 がリグニン表層にフィットしやすい構造をとりうることを示唆された（Figures 3, 4）。さらに、精密構造解析グループとの共同研究で、NMR 法によるリグニン親和性ペプチドの構造解析およびリグニンモデルとの相互作用解析を行い、単離リグニンやリグニンモデル化合物添加によりケミカルシフトが変化するアミノ酸残基を明らかにした。さらに、C416 のダイマー化により、リグニンに対する親和性がおよそ 10 倍高くなることを見出した。この要因解析を、NMR、IR などを用いて解析している。

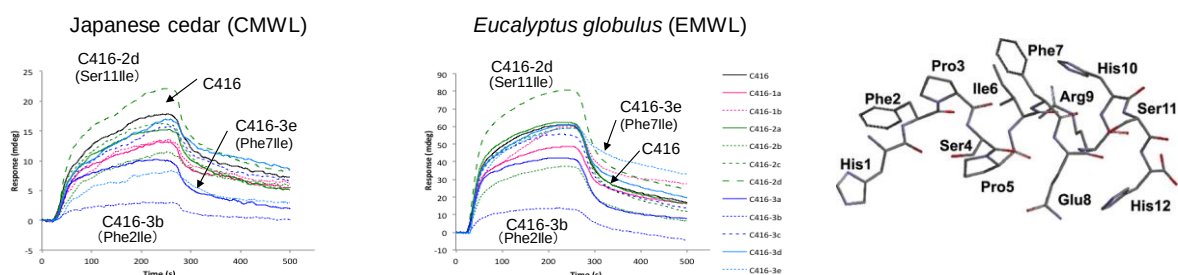


図 26. SPR 法による合成ペプチドとリグニンの相互作用解析及び C416 の分子モデル

(B) 電磁場応答型リグニン認識メタル化ペプチド触媒を用いるリグニンの精密酸化分解

本研究では、リグニン認識能を示すペプチドと電磁場照射下でリグニン酸化活性を示す金属錯体結合型アミノ酸の融合により、リグニン部分に高選択的に結合して、酸化分解を行える人工酵素の開発を目的とした研究を行った。

メタル化ペプチドグループによる研究の結果、種々の有機基質に対して高い酸化活性を示す Ru(bpy)(terpy)錯体がノルバリン側鎖に結合したメタル化アミノ酸であるルテニウム結合型ノルバリンの開発に成功し、これらがリグニンの部分構造である、ベンジルアルコール類、メキシベンゼン類、リグニンモノマーおよびダイマー類の過酸化水素酸化に高い活性を示すことを見出した。さらに、統括グループと共同で、これらが磨砕リグニンや木粉を温和な室温条件下で酸化してベンゾキノン類やフェノール類を選択的に与えることを明らかにした。また、得られたルテニウム結合型ノルバリンとリグニン認識ペプチドが結合したルテニウム結合型ペプチド触媒の開発に成功し、これらが上記の有機基質の酸化に高い活性を示すことを明らかにした。さらに、上記の反応においてマイクロ波の照射条件で詳細な検討を行い、反応促進効果があることを明らかとした。

【ルテニウム結合型アミノ酸の合成、構造および誘導体化に関する基礎研究】

メタル化ペプチドグループでは、まず最初に高い酸化活性と酸化活性を示しつつ、電磁場照射条件に高い耐久性を有し、さらにペプチドへの結合が可能な Ru 錯体結合型アミノ酸の開発に取り組んだ。具体的には高酸化活性と高耐久性を兼ね備えた Ru 錯体である Ru(pydc)(terpy)錯体と、N、C 末端の化学変換に高い冗長性を示しペプチドや蛋白への導入が容易かつ高耐久性を有するノルバリンを融合させた Ru 結合型ノルバリンを設計し、これらの合成に成功した(図 27)。得られた Ru 結合型ノルバリンは想定通りの高耐久性を示し、酸性・塩基性・加熱・電磁場照射に対して安定で

あり、これら Ru 錯体部分の分解や Ru の遊離等が見られない事を確認した。この耐久性は N、C 末端の変換・修飾の際に用いる酸・塩基・加熱条件においても Ru 錯体やアミノ酸部分が分解や変性を受けないことを意味している。実際に、ペプチド合成条件で用いられる保護、脱保護反応やペプチド結合の生成を伴う種々の変換を行ったが、いずれの場合も Ru の流出、光学純度の低下等、望ましくない副反応は一切観察されなかった。尚、メタル化アミノ酸は今までに数百例の合成例があるが、単結晶 X 線構造解析による構造決定例は 8 例程度であり、アミノ酸 α 位の不斉構造を優位な統計誤差で決定した例は皆無であったが、メタル化ペプチド G では SPring-8 (BL02B1 および BL40XU) との共同研究によって、R 体および L 体の Ru ノルバリンの精密構造決定に成功した。

酸化触媒活性を示す新規なルテニウム結合型アミノ酸の開発

Ru-結合型ノルバリン触媒

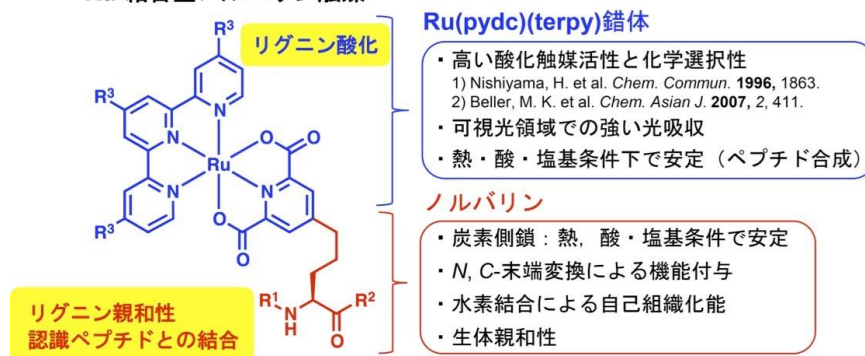


図 27 ルテニウム結合型アミノ酸酸化触媒の開発

【ルテニウム結合型アミノ酸を用いるリグニン部分構造およびリグニン類の触媒的酸化反応】

続いて、上記 Ru 結合型ノルバリンを触媒としてリグニン中でもっとも豊富に含まれる β -O-4 部分構造中のベンジルアルコールおよびメキシベンゼン部分の酸化反応について詳細な検討を行った。その結果、触媒量 0.01 mol% という極少量の Ru 結合型ノルバリンの存在下、過酸化水素を酸化剤として温和な室温条件下に酸化反応が効率良く進行し、対応する芳香族ケトンおよびベンゾキノ類が得られることが明らかとなった。SPring-8 (BL40B2, BL14B2, BL27SU) での小角 X 線分析および XAFS 分析から、本反応では反応溶液中で Ru ノルバリン触媒が自己組織化してミセル状の超分子集合体を形成し、これが相間移動触媒として作用していること、また過酸化水素と Ru 中心との反応により高原子価の Ru=O 種が発生し、これが酸化反応の鍵中間体となっている事などが明らかとなった。本触媒反応において、分子内あるいは分子間競争反応を行い、メキシベンゼンおよびアルコール部位の酸化されやすさについて検討を行ったところ、1 電子移動を伴うメキシベンゼンの酸化が選択的に進行するという R ユニークな官能基選択性が明らかとなった。この選択性は後述するリグニン類の酸化において選択的にベンゾキノ類を与える理由として重要である。

Ru ノルバリン触媒が部分構造の酸化に高い活性を示すことが明らかとなったので、続いて β -O-4 モデル、磨砕リグニン (MWL) および木粉の酸化について検討を行った。その結果、 β -O-4 モデルダイマーの酸化反応では極めて高い触媒活性が観察され、いずれも 99% 以上の転化率で基質となる β -O-4 体がほぼ完全に消費されること、主生成物としてメキシベンゼン部位に由来するベンゾキノ類を与えること、また過酸化水素に由来する反応溶液の水相部分にメキシベンゼン由来の酸化物であるフェノール類が多量に含まれることを見出した。MWL および木粉酸化においては、原料が有機溶媒や水に難溶であるため反応の転化率は高くないが、いずれも反応生成物としてベンゾキノ類を選択的に与えた (図 28)。本反応は温和な室温条件下で過酸化水素を用いてリグニンの選択的酸化分解反応を行い、有用有機分子であるベンゾキノ類を選択的に得た初めての例である。本法について、メタル化ペプチドグループ、精密解析グループ、総括グループが共同研究を行い、MWL の酸化分解について二次元 NMR (HSQC 法) で、酸化反応の追跡を行ったところ、反応初期 (~1 時間) ではメキシベンゼン核 (H, S, G 核) に由来するピークが消失する

と共にベンゾキノンのビニルプロトンに相当するクロスピークの生成が確認された。続いて反応が進行するにつれ(～12時間)でβ-O-4 結合部位を含むベンジルアルコール部の酸化と開裂が徐々に進行する様子が観察された。

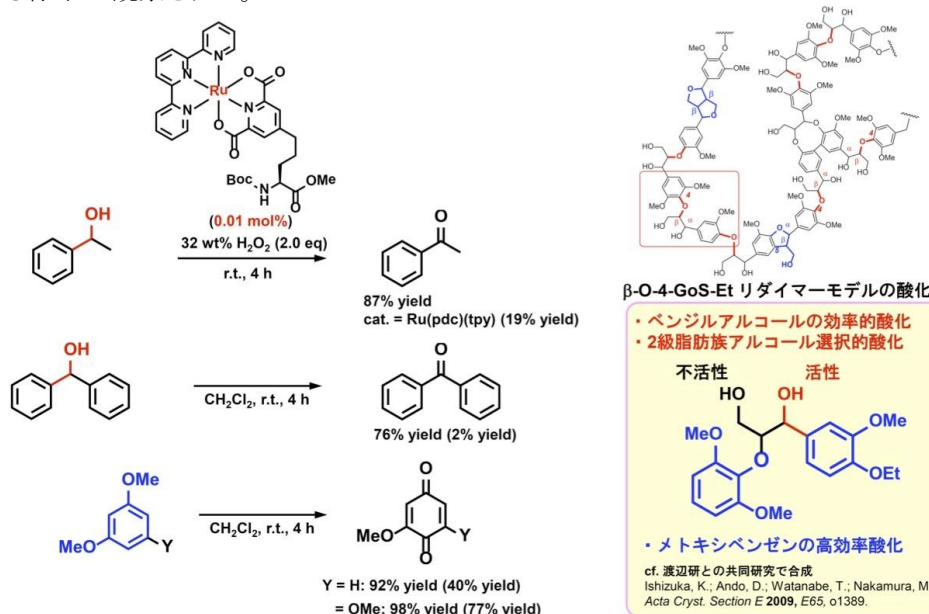


図 28 ルテニウム結合型アミノ酸を用いるリグニンサブストラクチャーモデルの触媒的酸化反応

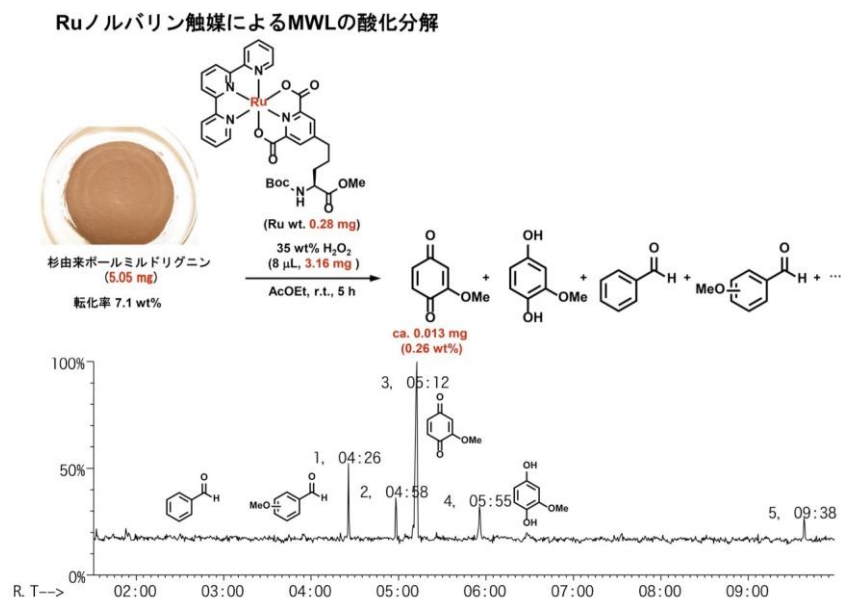


図 29 ルテニウム結合型アミノ酸によるリグニンの分解

【リグニン認識メタル化ペプチド触媒の合成と反応】

Ru 結合型ノルバリンがリグニン部分骨格およびリグニン類に対して高い酸化活性を示すことが明らかとなったので、リグニン認識ペプチドと結合したリグニン認識ペプチド触媒の合成を行った(図 29)。ポリスチレン樹脂状に固相合成した C416 リグニン認識ペプチドに対して、N 末端を脱保護した Ru ノルバリンを縮合剤(CDMT)を用いて縮合反応を複数回行った。縮合処理の結果得られた褐色のポリスチレン樹脂の MALDI-FT-ICR-MS 測定を行ったところ、望みのリグニン認識ペプチド-Ru ノルバリン結合体(C416-RuNva)の生成が確認されたので、TFA を用いて樹脂からの切り出

しを行った。その結果、所望のリグニン認識 Ru 結合型ペプチドを得ることに成功した。

Ru 結合型ノルバリン-MWL 親和性ペプチド C416 の合成

2-Cl-Trt-resin-C416 (protected)

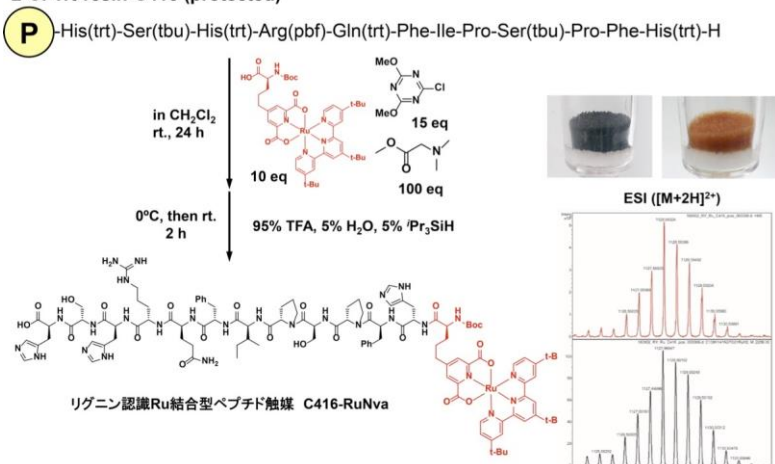


図 30 リグニン親和性ペプチドとルテニウム結合型ノルバリンの結合

得られた C416-RuNva は上記のベンジルアルコール、メキシベンゼン、 β -O-4 モデルダイマーに対して高い酸化活性を示し、対応する生成物を与えるだけでなく、MWL および木粉を用いた過酸化水素酸化において Ru ノルバリンより高い収率で対応するベンゾキノンを与えた。

Ru 結合型ノルバリンおよび C416-RuNva について、電磁場照射による反応促進効果の詳細を検討した。反応溶液温度を一定に保ったまま電磁場照射を行う冷却機構付きのマイクロ波反応装置を購入し、20~60°C の低温で酸化反応を行ったところリグニンダイマー触媒について電磁場照射によって反応効率が增大することが確認された。

4. 6 NMR による植物包括精密構造分析法の開発 (精密構造解析グループ: 京都大学エネルギー理工学研究所、統括グループ: 京都大学生存圏研究所)

(A) 二次元 NMR による植物包括精密構造分析法の開発

(1) 研究実施内容及び成果

① 試料調製法の開発

試料調製時の試料の変性を抑え、なおかつ高品質の NMR スペクトルを与える植物性バイオマスの試料調製法を精密構造解析グループと統括グループが確立した。具体的にはミリングの時間・強度の最適化、窒素雰囲気下でのミリングの実施、溶媒への金属イオンの添加等により、溶液 NMR 法による分析に供する為に最適な調製法が確立できた。

これによりこれまでの調製法 (例えば Env. Microbiol., 2010) に比べてはるかにシャープな NMR のシグナルが得られるようになり、その結果従来より高い分解能と S/N を示す ^1H 、 ^{13}C -HSQC スペクトルを取得する事ができるようになった。この事は、以下に示す NMR 法を用いた解析に資するところ大であった。

② 定量法の開発

リグニン及びその様々な分解産物が混在した系において、各化合物の物質量を定量するのに最適な手法は、 ^1H - ^{13}C HSQC スペクトルにおける各化合物のピーク強度を用いる手法である。しかしこのピーク強度は、各化合物毎に異なる ^1H - ^{13}C 間のスピン-スピン結合定数 J^{CH} 及び各化合物毎に異なる横緩和時間 T_2 によるモジュレーションを受けて歪む。この為、

ピーク強度に基づいて物質量を正確に定量する事ができない。今回我々は、この二つの項によるピーク強度の歪みを排除し、ピーク強度に基づいて物質量を正確に決定できる測定手法 TAF (Tolerant of Any Factors) 法を考案した(図 31)。そしてこの測定手法の有効性を、実バイオマスを用いた測定によって検証・確認する事に成功した(論文・プレス発表)。

$^1\text{J}^{\text{CH}}$ の差に起因するピーク強度の歪みを補正する手法としては、Q-HSQC 法(JACS, 2003) と QQ-HSQC 法(J. Magn. Reson., 2007))が知られているが、いずれも T_2 の差に起因するピーク強度の歪みは補正できない。 T_2 の差に起因するピーク強度の歪みを補正する手法として HSQC₀ 法(JACS, 2011)が考案されたが、低分子量からなる系にしか適用できないという弱点を有している。今回開発した TAF 法は、 $^1\text{J}^{\text{CH}}$ の差に起因するピーク強度の歪みと T_2 の差に起因するピーク強度の歪みを、系に含まれる分子量の大小にかかわらず、一網打尽にして較正する事ができるという点で、従来法より優れた手法である。

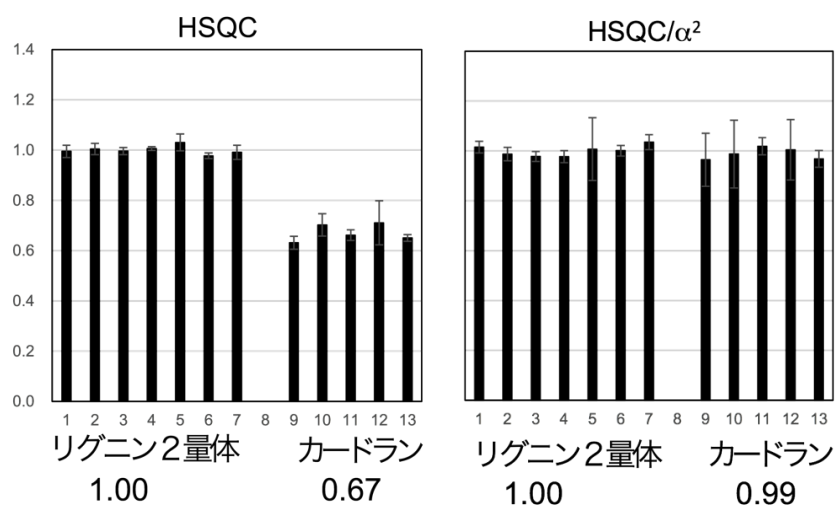


図 31 TAF法によって歪み(α^2)を見積もり、HSQC のピーク強度(左)に対して較正を施すと、物質量を正確に決定する事ができる(右)

③バイオマスの分解・変換物の同定・定量

ポリマー変換グループが合成したリグニン中のジベンゾジオキソシン(DBDO)構造に関するモデル化合物について、NMR スペクトルの解析を容易にするアセチル化の処理を行った後、NMR スペクトル(HSQC と HMBC)を測定した。得られたスペクトルを統括グループと共同で解析し、DBDO 構造とスペクトルの相関関係を確立した。これを用いて、天然試料(天然バガス、針葉樹材アカマツ抽出リグニン)中における DBDO 構造について知見が得られた。

ポリマー変換グループが調製したバガス由来のリグニンに関し、統括グループと共同で TAF 法を適用し、リグニンのモノマー構造及びダイマー結合の構造に関し、量比を決定した。

メタル化ペプチドグループが開発した触媒を用いた MWL の分解に関し、NMR 法を用いた解析を同グループ及び統括グループと共同で進行させ、最適な反応条件の探索を行った。その結果、反応時間に依存した MWL の分解を追跡する事に成功した。TAF 法を適用して、反応をより定量的に追跡する事を現在目指している。

リグニンの分子構造の同定に加え、リグニン-糖複合体(LCC)の分子構造に関する知見が得られ、ベンジルエーテル結合型 LCC とベンジレステル結合型 LCC の存在を、統括グループと共同で明らかにした。モデル化合物のスペクトルに頼ることなく、実木質バイオマスのスペクトルのみに基づいた LCC の構造決定は、本研究が世界で初めてである。

④リグニン親和性ペプチドの構造解析

統括グループが見出したリグニン親和性ペプチドとリグニンモデル化合物との相互作用に関し、

NMR 法を用いた解析を同グループと共同で行い、ケミカルシフトのパートバージョンに基づいて、相互作用に関する知見が得られた。ペプチドの His 残基がリグニンと相互作用する事が示唆された。これは同グループによる変異体を用いた相互作用の解析結果とも一致する。上記のペプチドを二つタンデムに連結したペプチドは、リグニンへの結合能が格段に上昇する。このペプチドとリグニンモデル化合物との相互作用の解析を、統括グループと共同で現在進行させており、高い結合能がもたらされるメカニズムの解明を目指している。

(B) 高分解能質量分析法による植物包括精密構造分析法の開発

(1)研究実施内容及び成果

リグニンの構造研究に関しては、二次元 NMR を中心に、単量体単位間の結合様式や新規結合の同定がおこなわれてきたが、結合シークエンスなどネットワーク構造を導き出すことは、NMR のみでは困難である。リグニンの質量分析においては、低分子分解物の GC/MS や LC/MS による報告例は多いが、高分子領域のリグニンの有益な情報は得られていない。本研究では、MALDI-FT-ICR MS や MALDI-FT-TOF MS を用い、CID (Collision induced dissociation: 衝突誘起解離) による MS/MS も組み合わせて、リグニンの分子構造および結合様式の順序をはじめとしたネットワーク構造の解明を試みた。*Eucalyptus globulus*、ブナおよびスギから MWL を抽出し、MALDI-FT-ICR MS や MALDI-FT-TOF MS を測定した。その結果、単離リグニンのマススペクトルにより、H 核、G 核、S 核で、それぞれの単量体単位間における分子量の差である 166, 196, 226 に一致するピーク群を検出した。微粉碎木粉では、モノリグノールの重合による分子量の増加数と一致したピークおよび多糖類のピークを同時に観測することができ、これらの MALDI-FT-ICR MS/MS により、リグニンおよび多糖類の部分構造を明らかにした。MS/MS 解析では、 β -O-4 結合を含む 3~4 量体の構造をシリングレジノールとピーク間の m/z の差から推定した。また、広葉樹材ブナとユーカリでは、リグニン構造の不均一性が大きく異なり、ユーカリの方が、構造均一性が高いことを明らかにした。高分解能質量分析は、リグニンの構造不均一性やリグニンオリゴマーの結合様式の解析に有効であった。

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 17 件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

1. H. Takaya, T. Yokoi, R. Yoshida, K. Isozaki, T. Kawakami, T. Takenaka, and M. Nakamura, "Synthesis and Structural Analysis of Ruthenium-bound Norvaline Peptides", *Chem. Lett.* 2017, **46** doi:10.1246/cl.170012.
2. A. Yamaguchi, K. Isozaki, M. Nakamura, H. Takaya, T. Watanabe, "Discovery of 12-mer peptides that bind to wood lignin", *Sci. Rep.*, **6**, 21833, 2016 (DOI: 10.1038/srep21833) ※プレス発表：京都大学、日経バイオテック on line ニュース、国立環境研究所 WEB (環境展望台)、京都大学生存圏研究所 HP、京都大学化学研究所 HP
3. H. Okamura, H. Nishimura, T. Nagata, T. Kigawa, T. Watanabe, M. Katahira, "Accurate and molecular-size-tolerant NMR quantitation of diverse components in solution", *Sci. Rep.*, **6**, 21742, 2016 ※プレス発表：京都大学、化学工業日報、日経バイオテック on line ニュース、国立環境研究所 WEB (環境展望台)、京都大学エネルギー理工学研究所 HP
4. K. Isozaki, T. Yokoi, R. Yoshida, K. Ogata, D. Hashizume, N. Yasuda, K. Sadakane, H. Takaya, M. Nakamura, "Synthesis and Functions of ONO-Pincer Ruthenium-Complex-Bound Norvalines" *Chemistry an Asian Journal*, **11**, 1076-1091, 2016 (DOI:10.1002/asia.201600045) ※Back cover に採用
5. R. Yoshida, K. Isozaki, T. Yokoi, N. Yasuda, K. Sadakane, T. Iwamoto, H. Takaya, M. Nakamura, "ONO-pincer ruthenium complex-bound norvaline for efficient catalytic oxidation of methoxybenzenes with hydrogen peroxide" *M. Org. Biomol. Chem.* **14**, 7468-7479, 2016 (DOI:10.1039/C6OB00969G) ※Front cover に採用

6. T. Mitani, N. Hasegawa, R. Nakajima, N. Shinohara, Y. Nozaki, T. Chikata, T. Watanabe, Development of a wideband microwave reactor with a coaxial cable structure, *Chemical Engineering Journal*, **299**, 209-216, 2016
7. H. Sugawara, K. Kashimura, M. Hayashi, T. Matsumuro, T. Watanabe, T. Mitani, N. Shinohara, Temperature Dependence and Shape Effect in High-Temperature Microwave Heating of Nickel Oxide Powders, *Physica B*, **458**, 35-39, 2015.
8. H. Takaya, K. Isozaki, Y. Haga, K. Ogata, T. Naota, "Synthesis and Self-Assemble Properties of Pt-Complex Bound Oligoglutamic Acids", *Chem. Lett.*, **43**, 1167-169, 2014 (DOI:10.1246/cl.140259).
9. H. Sugawara, K. Kashimura, M. Hayashi, S. Ishihara, T. Mitani, N. Shinohara, "Behavior of Microwave-Heated Silicon Carbide Particles at Frequencies of 2.0-13.5 GHz", *Applied Physics Letters*, **105**, 034103 - 1-5, 2014.
10. K. Ogata, D. Sasano, T. Yokoi, K. Isozaki, R. Yoshida, T. Takenaka, H. Seike, T. Ogawa, H. Kurata, N. Yasuda, H. Takaya, M. Nakamura, "Palladium NCN-Pincer Complex-Bound Norvalines: Synthesis, Self-Assembly Properties, and Catalysis", *Chem. Eur. J.*, **19**, 12356-12375, 2013, (DOI: 10.1002/chem.201301513). ※メタル化アミノ酸およびペプチドの合成、構造、化学的性質、自己組織化能に関して包括的な研究を行い、60年間未決の疑問点等を解決した。
11. H. Takaya, T. Iwaya, K. Ogata, K. Isozaki, T. Yokoi, R. Yoshida, N. Yasuda, H. Seike, T. Takenaka, M. Nakamura, "Synthesis, Structure, and Function of PCP Pincer Transition-Metal-Complex-Bound Norvaline Derivatives", *Synlett*, **24**, 1910-1914, 2013 (DOI: 10.1055/s-0033-1339473).
12. R. Yoshida, K. Isozaki, T. Yokoi, T. Takenaka, K. Yoshioka, T. Watanabe, H. Takaya, M. Nakamura, "Ruthenium Pincer Complex-Bound Norvaline-Catalyzed Oxidation of Electron-Rich Aromatic Compounds with Hydrogen Peroxide", *60th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, The Kinki Chemical Society, Japan*, P1B-21, P105, 2013. (※査読付き欧文 Proceeding)
13. K. Ogata, D. Sasano, T. Yokoi, K. Isozaki, H. Seike, H. Takaya, M. Nakamura, "Pd-Complex-Bound Amino Acid-Based Supramolecular Gel Catalyst for Intramolecular Addition-Cyclization of Alkynoic Acids in Water", *Chem. Lett.*, **41**, 498-500 2012 (DOI: 10.1246/cl.2012.498). ※メタル化ペプチド超分子ゲルの触媒作用に関する初めての例。
14. K. Isozaki, K. Ogata, Y. Haga, D. Sasano, T. Ogawa, H. Kurata, M. Nakamura, T. Naota, H. Takaya, "Metal array fabrication through self-assembly of Pt-complex-bound amino acids", *Chem. Commun.* **48**, 3936-3938, 2012(DOI: 10.1039/C2CC17530D). ※Back cover に採用
15. T. Yokoi, K. Isozaki, K. Ogata, D. Sasano, H. Seike, H. Takaya, M. Nakamura, "Aqueous-Phase Catalytic Oxidation of Alcohols by ONO-Pincer Ru-Complex-Bound Norvaline Derivatives", *58th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, P2C-14, 2012. (※査読付き欧文 Proceeding)
16. K. Ogata, D. Sasano, T. Yokoi, K. Isozaki, N. Yasuda, T. Ogawa, H. Kurata, H. Takaya, M. Nakamura, "Synthesis and Supramolecular Association of NCN-Pincer Pd-Complex-Bound Norvaline Derivatives Toward Fabrication of Controlled Metal Array", *Chem. Lett.*, **41**, 194 - 196 2012 (DOI: 10.1246/cl.2012.194)
17. K. Ogata, D. Sasano, T. Yokoi, K. Isozaki, H. Seike, H. Takaya, M. Nakamura, "Pd-Complex-Bound Amino Acid-Based Supramolecular Gel Catalyst for Intramolecular Addition-Cyclization of Alkynoic Acids in Water", *Chem. Lett.*, **41**, 498-500, 2012 (DOI: 10.1246/cl.2012.498). ※メタル化ペプチド超分子ゲルの触媒作用に関する初めての例。
(以下関連論文: カウント外)
18. N. Mihara, Y. Yamada, H. Takaya, Y. Kitagawa, S. Aoyama, K. Igawa, K. Tomooka, K. Tanaka "Oxygen Reduction to Water by a Cofacial Dimer of Iron(III)-Porphyrin and Iron(III)-Phthalocyanine Linked through a Highly Flexible Fourfold Rotaxane", *Chem. Eur. J.*, Vol. 23, 2017, (in press).

19. K. Nomura, T. Mitsudome, A. Igarashi, G. Nagai, K. Tsutsumi, Y. Ina, T. Omiya, H. Takaya, S. Yamazoe, "Synthesis of (Adamantylimido)vanadium(V) Dimethyl Complex Containing (2-Anilidomethyl)pyridine Ligand and Some Reactions", *Organometallics*, Vol. 36, pp. 530–542 2017.
20. A. Kaiho, D. Mazzarella, M. Satake, M. Kogo, M., R. Sakai, T. Watanabe, Construction of di(trimethylolpropane) cross linkage and phenylnaphthalene structure coupled with selective β -O-4 bond cleavage for synthesizing lignin-based epoxy resins with controlled glass transition temperature. *Green Chem.* in press, 2016. ※ 選択的に生産したリグニンモノマーから熱力学的性質が異なるエポキシ樹脂の分子設計と合成に成功
21. K. Saito, A. Kaiho, R. Sakai, H. Nishimura, H. Okada, T. Watanabe, Characterization of the interunit bonds of lignin oligomers released by acid-catalyzed selective solvolysis of *Cryptomeria japonica* and *Eucalyptus globulus* woods via thioacidolysis and 2D-NMR, *J. Agric. Food. Chem.*, in press, 2016.
22. K. Saito, Y. Horikawa, J. Sugiyama, T. Watanabe, Y. Kobayashi, K. Takabe, Effect of thermochemical pretreatment on lignin alteration and cell wall microstructural degradation in *Eucalyptus globulus*: comparison of acid, alkali, and water pretreatments, *J. Wood Sci.*, **62**, 276–284, 2016.
23. K. Kashimura, H. Sugawara, M. Hayashi, T. Mitani, and N. Shinohara, "Microwave heating behavior and microwave absorption properties of barium titanate at high temperatures", *AIP Advances* **6**, 065001 (2016)
24. Yuma Aoki, Ryuji Imayoshi, Tsuyoshi Suzuki, Takuji Hatakeyama, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, "Iron-Catalyzed C-H Amination of Aniline Derivatives", *63rd Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, The Kinki Chemical Society, Japan, P3-05, p147, 2016.
25. A. Kaiho, M. Kogo, R. Sakai, K. Saito and T. Watanabe, *In situ* trapping of enol intermediates with alcohol during acid-catalysed de-polymerisation of lignin in a nonpolar solvent, *Green Chem.*, **17**, 2780-2783, 2015.
※ 疎水溶媒中のマイクロ波ソルボリシスにより樹脂原料となるリグニンモノマーを選択的に生産
26. H. Takaya, S. Nakajima, N. Nakagawa, K. Isozaki, T. Iwamoto, R. Imayoshi, N. Gower, L. Adak, T. Hatakeyama, T. Honma, M. Takagi, Y. Sunada, H. Nagashima, D. Hashizume, O. Takahashi, M. Nakamura, "Investigation of Organoiron Catalysis in Kumada–Tamao–Corriu-Type Cross-Coupling Reaction Assisted by Solution-Phase X-ray Absorption Spectroscopy", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, **88**, 410-418, 2015 (DOI:10.1246/bcsj.20140376) ※BCSJ 賞, 表紙採用
27. Y. Nishiwaki-Akine and T. Watanabe, "Dissolution of wood in α -keto acid and aldehydic carboxylic acids and fractionation at room temperature", *Green Chem.*, **16**, 3569-3579, 2014.
28. N. Hasegawa, T. Mitani, N. Shinohara, M. Daidai, Y. Katsura, H. Sego, T. Watanabe: Pilot-plant scale 12 kW microwave irradiation reactor for woody biomass pretreatment, *IEICE Transactions on Electronics E97.C*, 986-993 (2014).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

<総説>

1. 高谷 光, 仲嶋 翔, 中村 正治, 「X線吸収分光と分子性触媒種の溶液中構造決定」, 日本化学会会誌「化学と工業」, Vol. 69-5, 2016, pp.391–393.
2. 三谷友彦、-はじめて学ぶ電磁波工学と実践設計法- マイクロ波加熱応用の基礎・設計、科学情報出版、2015
3. 三谷友彦、液体用広帯域電磁波照射装置の設計開発、金属、2014年12月号
4. 三谷友彦、木質バイオマスのマイクロ波照射処理に向けた液体溶媒誘電率の実測評価、計測と制御、**53**、no.3、215-220、2014
5. 高谷 光, 磯崎勝弘, 中村正治, “メタル化アミノ酸・ペプチドで操る金属集積”, 高分子, **63**, 231-232, 2014.
6. 片平正人、溶液NMR法による木質バイオマスの丸ごと解析、細胞工学、秀潤社、

- 33, 837-842 (2014)
7. H. Takaya, "Metal Array Fabrication based on Self-Assembly of Metalated Amino Acids and Peptides", In *Briefs in Molecular Science Series Vol. 26, Metal-Molecular Assembly for Functional Materials*, Chapter 6; Y., Matsuo Ed.; Springer: New York, 2013, pp.49-60 (DOI: 10.1007/978-4-431-54370-1_6).
 8. 高谷 光, 磯崎勝弘, 中村正治, "メタル化アミノ酸／ペプチドを用いる金属集積制御と機能開拓—自己組織化による人工酵素を目指して—", 生命化学研究レター, **42**, 10-18, 2013.
 9. 高谷 光, 磯崎勝弘, 中村正治, "メタル化アミノ酸の最近の進歩と展開", *Peptide Newsletter Japan*, **86**, 6-16, 2012
 10. 渡辺隆司: 化学資源としてのバイオマス, 化学工学, **76**, 444-448 (2012).
 11. 渡辺隆司: バイオマスが拓く持続的社會、生存圏研究, **7**, 23-28 (2012) .
 12. 渡辺隆司: 熱帯早生樹のバイオリファイナリー、生存圏研究, **7**, 73-77 (2012)
 13. 渡辺隆司: ウッドバイオリファイナリー、材料, **61**, 668-674 (2012)

<著書>

1. 吉岡康一、渡辺隆司、高分解能質量分析法によるリグニン解析、植物細胞壁実験法、弘前大学出版会、77-81、2016
2. T. Watanabe, Biorefinery study to utilize whole cell wall components for 2nd generation biofuels and chemicals using microwave processing, *Lignocellulose Degradation and Biorefinery*, Eds. by K. Sakka et al., Uni Publishers, 265-269 (2015).
3. P. Khamdej and T. Watanabe, Microwave-assisted organosolv pretreatment of sugarcane bagasse for biorefinery, Eds. by K. Sakka et al., Uni Publishers, 289-294 (2015).
4. 吉岡康一、渡辺隆司、超高分解能質量分析法 FT-ICR MS によるリグニンの構造解析、リグニン利用の最新動向、シーエムシー出版、84-93、2013
5. 渡辺隆司、バイオマス前処理の基礎、最新マイクロ波エネルギーと応用技術、産業技術サービスセンター、701-710 (2014).
6. 三谷友彦、はじめて電磁波工学を学ぶ技術者が選ぶマイクロ波加熱応用の基礎・設計、科学情報出版、2014 (出版予定)
7. 三谷友彦、渡辺隆司、竹内和彦 (監修)、和田雄二 (監修)、マイクロ波化学プロセス技術 II、第 6 編 第 1 章 バイオマス分解・燃料化、シーエムシー出版、2013
8. T. Watanabe and T. Mitani, Haibo Xie (Ed.), Nicholas Gathergood (Ed.), *Microwave Technology for Lignocellulosic Biorefinery*, Chap. 9 in the book of "The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion", John Wiley & Sons, Inc., 281-291, 2012.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 44 件、国際会議 16 件)

<国内会議>

1. 渡辺隆司、バイオリファイナリーに向けた生体触媒・マイクロ波反応によるリグニンの構造・機能変換、東レ講演会 (平成 29 年 3 月 24 日、藤沢市)
2. 高谷 光, 「元素周期表を眺めてみよう: 触媒元素戦略とは何か?」, 元素検定 2017 京都, 京都大学, 2017 年 3 月 5 日
3. 高谷 光, 「量子計算化学的手法に基づく X 線吸収分光分析の新展開」, 近畿化学協会公開講演会 (第 98 回例会) 物質機能発現のための計算化学, 大阪科学技術センター, 2017 年 2 月 7 日
4. 高谷 光, 「ペプチド超分子触媒の創製」, 日本化学会 新領域研究会シンポジウム, 鳥取大学, 2016 年 11 月 22 日
5. 渡辺隆司、リグノセルロース系バイオマスからのバイオ燃料・機能化学品生

- 産のための成分分離のデザイン、第 46 回石油・石油化学討論会（平成 28 年 11 月 18 日、京都市）
6. 高谷 光,「X 線吸収分光で観る均一系触媒反応」, 京都コモンズ 第 3 回 京都大学新規材料開発ワークショップ, 京都市成長産業創造センター, 2016 年 11 月 16 日
 7. 高谷 光,「均一系触媒分野における放射光 XAFS 分析の進歩」, 第46回石油・石油化学討論会 触媒元素戦略プログラム 2016 年 11 月 15 日
 8. 高谷 光,「均一系触媒分野における放射光 XAFS 分析の進歩」, 第 4 6 回石油・石油化学討論会 触媒元素戦略プログラム（平成 28 年 11 月 18 日、京都市）
 9. 三谷友彦、木質バイオマスに対するマイクロ波照射加熱装置の研究開発事例、第 10 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム・ショートコース、宮城、平成 28 年 10 月 12 日
 10. 高谷 光,「放射光 X 線吸収分光による鉄触媒の溶液構造 収分光による鉄触媒の溶液構造解析」, 第 118 回触媒討論会元素戦略セッション, 岩手大学 (盛岡), 2016 年 9 月 22 日
 11. 高谷 光,「放射光で観る分子性錯体の溶液中構造と触媒作用」, 錯体化学会第 66 回討論会シンポジウム「量子ビームを用いた極限状態における錯体の構造化学と物性」, 福岡大学, 2016 年 9 月 10 日
 12. 渡辺隆司、持続的社会的構築を目指したバイオマスのバイオ燃料・機能性物質への変換、第 21 回京都大学宇治キャンパス産学交流会（平成 28 年 9 月 16 日、京都府宇治市）
 13. 高谷 光,「放射光で観る溶液中分子性触媒の構造と機能」, SPring-8 シンポジウム 2016, 関西学院大学三田キャンパス (兵庫三田), 2016 年 8 月 30 日
 14. 高谷 光,「放射光 XAFS で観るレアメタルフリークロスカップリング反応」, 第 4 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ「明日(あす)をひらく SPring-8 発イノベーション」, キャンパスプラザ京都 (京都), 2016 年 6 月 7 日
 15. 高谷 光,「均一系触媒反応の XAFS 解析」, 触媒学会「2016 年度ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー」, 大阪大学基礎工学部 (豊中), 2016 年 5 月 21 日
 16. 高谷 光,「放射光 X 線吸収分光による有機鉄活性種の溶液構造解析」, 有機合成協会九州・山口支部講演会, 九州大学馬出キャンパス (福岡), 2016 年 4 月 22 日
 17. 高谷 光,「均一系触媒研究における放射光利用とブレイクスルー」, 東北ビームライン SLiT-J 準備委員会シンポジウム, 東北大学多元研 (仙台), 2016 年 1 月 19 日
 18. 高谷 光,「放射光の多角利用に基づく鉄錯体触媒の構造解析」, 平成 27 年度日本結晶学会および総会, 化学系シンポジウム「結晶構造を Backbone とする Advanced Chemical Science」, 大阪府立大学 (堺), 2015 年 10 月 18 日
 19. 高谷 光,「有機金属化学における放射光単結晶 X 線構造解析のメリット」, SPring-8 単結晶・粉末構造解析 BL 研修会, SPring-8 (兵庫佐用町), 2015 年 10 月 2 日
 20. 渡辺隆司、マイクロ波反応を利用したリグノセルロース系バイオマスのバイオ燃料・化学品への変換、電磁波励起反応場日本学術振興会第 188 委員会「マイクロ波を基軸としたバイオマスの利用技術」（平成 27 年 9 月 1 日、東京）
 21. 高谷 光,「溶液 XAFS で観る鉄触媒クロスカップリング」, 錯体化学会若手

- 勉強会，大阪大学（吹田），2015年5月16日
22. 高谷 光、「メタル化アミノ酸・ペプチドで操る金属集積」、東京理科大学応用化学系セミナー，東京理科大学（東京），2015年4月3日
 23. 高谷 光、「ビームライン横断利用による革新的マテリアルの創製」、SPring-8 シンポジウム 2014、東大、2014年9月13日
 24. 渡辺隆司、酵素のおよび非酵素的リグニン分解ラジカル反応系、第29回セルラーゼ研究会（平成26年7月17日、横浜市）
 25. 高谷 光、「アミノ酸・ペプチドで操る金属集積」、新学術領域「動的秩序と機能」機能超分子化学ミニシンポジウム、東大、2014年3月11日
 26. 高谷 光、「メタル化アミノ酸・ペプチドの超分子構造解析～SPring-8 での成果を中心に～」、第一回 SPring-8 ワークショップ、高輝度光科学研究センター（兵庫）、2014年2月1日
 27. 高谷 光、「メタル化アミノ酸・ペプチドを用いる金属集積と機能開拓」、北海道大学フロンティア化学教育研究センター、第三回「次世代の物質科学・ナノサイエンスを探る」シンポジウム、北大、2014年1月10日
 28. 高谷 光、「一（いち）合成化学者ユーザーの立場から実感した超分子化学構造解析における SPring-8 の威力」、ソフト界面科学研究会、京大宇治キャンパス、2013年9月7日
 29. 高谷 光、「ユーザーの立場から見た SPring-8 における微小結晶構造解析～京大化研有機合成系研究室の最近の利用状況と成果」、結晶化学研究会、京大宇治キャンパス、2013年9月6日
 30. 渡辺隆司、持続的社会の構築を目指したバイオマスのバイオ燃料・機能性物質への変換、東京電機大学総合研究所—新分野開拓研究—第1回シンポジウム「地域に密着したスマートエネルギーへの取組」、東京、2013年6月29日
 31. 高谷 光、「メタル化アミノ酸／ペプチドを基盤とする金属集積制御と機能開拓」、ナノ学会、東工大、2013年5月5日
 32. 高谷 光、「メタル化アミノ酸／ペプチドを基盤とするメゾスコピック金属集積制御と機能開拓」、新学術領域研究会、「メゾスコピックアーキテクチャーの化学」、東大、2013年5月1日
 33. 渡辺隆司、リグノセルロース系バイオマスからのバイオ燃料・機能化学品生産のための成分分離のデザイン、第65回日本生物工学会大会、生物工学シンポジウム、デザインドバイオマス学とスマート発酵工学：植物育種研究と発酵工学研究のコラボレーション、2013年9月19日
 34. 平川亮太、植物由来バニリン酸ポリエステルの開発、関西バイオポリマー研究会、大阪市立工業研究所、2012年12月12日
 35. 高谷光、「メタル化アミノ酸およびペプチドを用いる金属の精密集積制御と機能開拓」、奈良先端未来開拓コロキウム2012～分子、超分子から分子技術の時代へ～、奈良先端大、2012年12月8日
 36. 渡辺隆司、リグノセルロース包括利用を目指した植物細胞壁の精密構造解析とバイオ燃料、機能性物質への変換、日本バイオプラスチック協会講演会、宇治、2012年11月16日
 37. 近田司、液相加圧反应用連続式マイクロ波装置の開発、第9回 持続的生存圏創成のためのエネルギー循環シンポジウム—マイクロ波高度利用と先端分析化学、第2回 先進素材開発解析システム (ADAM) シンポジウム—マイクロ波高度利用生存圏フラッグシップ共同研究、宇治、2012年11月13日
 38. 渡辺隆司、リグノバイオリファイナーリーに向けたバイオマスの包括構造解析と変換戦略、エコマテリアル研究会 バイオマス資源からの高度物質生産技術の開発動向、東京、2012年10月19日

39. 磯崎勝弘,「金 ナノ粒子 2 次元配列の光・触媒機能」, ナノテク部会第 41 回研究会、東京理科大学森戸記念館, 2012 年 7 月 20 日
40. 渡辺 隆司、リグノセルロース包括利用を目指した植物細胞壁の精密構造解析と担子菌、電磁波反応による変換、環境バイオテクノロジー学会シンポジウム、宇治、2012 年 6 月 26 日
41. 高谷 光,「有機超分子化合物の粉末 X 線構造解析」, 日本化学会第 92 回春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ」, 慶応大学, 2012 年 3 月 28 日
42. 渡辺隆司、リグノバイオリファイナリー構築に向けての取り組み、第 62 回日本木材学会、北海道大学、2012 年 3 月 16 日
43. 高谷 光,「大阪府立大学第 5 回生体分子科学シンポジウム」, 大阪府立大学, 2012 年 3 月 21 日
44. 高谷 光,「X 線吸収分光による鉄クロスカップリング機構の探求: 放射光で観る溶液中化学種の姿」, 理研セミナー, 理研 (和光), 2012 年 2 月 6 日
45. 高谷 光,「放射光 X 線吸収分光による溶液中化学種の同定と構造解析」, 出光機能材料研究所講演会, 千葉姉ヶ崎, 2012 年 2 月 24 日
46. 高谷 光,「メタル化アミノ酸/ペプチドを用いる金属集積制御と機能開拓」, 分子研研究会: 金属イオンを用いた超構造体の構築と機能—錯体化学における境界領域研究の現状と展望—, 自然科学研究機構 (岡崎), 2012 年 3 月 15 日
47. 高谷 光,「放射光 X 線分光による溶液中化学種の同定と構造解析」, 電気学会「光・量子科学研究会」, 愛媛大学, 2012 年 3 月 2 日
48. 渡辺隆司、リグノセルロース包括構造解析とマイクロ波を利用したバイオ燃料・機能性物質への変換、分析化学会近畿支部セミナー: 分析化学とマイクロ波化学 No.9、京都府相楽郡精華町、2012 年 2 月 14 日
49. 渡辺隆司、マイクロ波を利用した木質バイオマスの燃料・機能性物質への変換、京都産学公連携機構 バイオリソースを活用した京都発リファイナリー構築 フォーラム、京都、2012 年 1 月 24 日
50. 高谷 光,「メタル化アミノ酸を用いる高次機能触媒の開拓」、さがけ「ナノと創発」—「構造制御と機能」合同シンポジウム、北海道大学, 2012 年 1 月 9 日

<国際会議>

1. K. Isozaki, K. Ishibashi, R. Ueno, H. Takaya, and M. Nakamura, Synthesis of Structurally-Defined Gold Clusters Functionalized by Peptide Dendron Thiolates, February 7, 2017 1st International Symposium of the Kyoto Biomolecular Mass Spectrometry Society, Shiran Kaikan, Kyoto, Japan.
2. K. Isozaki, K. Ishibashi, R. Ueno, H. Takaya, and M. Nakamura, Synthesis and Photocatalytic Activity of Gold Clusters Functionalized by Peptide Dendron Thiolates, January 25, 2017 The 13th Kinki-Youngnam Joint Symposium on Organometallic Chemistry, Kyoto Univ, Kyoto, Japan.
3. Takashi Watanabe, Microwave processing of woody biomass for production of 2nd generation bioethanol and chemicals, The 28th annual meeting of Thai Society for Biotechnology and international conference, Natural Resources & Bio-based innovative products, Chiang Mai, Thailand, 2016. 11.28-30 (※Plenary 講演)
4. H. Okamura, Kamba, K., Nishimura, H., Kigawa, T., Watanabe, T., Nagata, T. and Katahira, M., Accurate and molecular-size-tolerant NMR quantitation of diverse compounds, and real-time monitoring of enzymatic reaction, *The XXVIIIth*

- International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems*, Kyoto, 2016.8.21-26.
5. T. Mitani, and N. Shinohara, Expectations for high-power semiconductors in microwave-assisted chemistry, *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME 2016)*, Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.2-7
 6. H. Okamura, K. Kamba, H. Nishimura, T. Kigawa, T. Watanabe, T. Nagata and M. Katahira, Accurate and molecular-size-tolerant NMR quantitation of diverse compounds, and real-time monitoring of enzymatic reaction, *The XXVIIth International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems*, Kyoto, 2016.8.21-26.
 7. H. Nishimura, NMR analyses of wood cell wall structures and the biodegradation, *WWSC special seminar*, Wallenberg Wood Science Center, Sweden, 2016.1.28
 8. T. Watanabe, Biorefinery study to utilize whole cell wall components for 2nd generation bioethanol and chemicals using microwave processing, *Pacificchem 2015*, Hawaii, USA, 2015.12.18
 9. H. Nishimura, Structural analysis for lignocellulosic biomass, *6th Int. Symp. Adv. Energy Sci.*, Kyoto, 2015.9.1
 10. T. Watanabe, Biorefinery study to utilize whole cell wall components for 2nd generation biofuels and chemicals, *Special Seminar in Chalmers University of Technology*, Gothenburg, Sweden, 2015.3.23-24
 11. H. Nishimura, Analysis of lignocellulosic biomass by solution-state NMR spectroscopy, Swedish NMR Centre, University of Gothenburg, Sweden, 2015.3.23
 12. H. Nishimura, NMR analysis of lignin-carbohydrate linkages, *Workshop of Lignocellulose biotechnology*, 2015.2.23
 13. M. Katahira, Switching the activity of functional RNA in response to K⁺ and quantitative NMR, *The 11th Japan-Korea Bilateral Symposium on Biological NMR*, Osaka, 2014.12.19.
 14. T. Watanabe, Biorefinery study to utilize whole cell wall components for 2nd generation biofuels and chemicals using microwave processing, *Mie Bioforum, Lignocellulose Degradation and Biorefinery*, Mie, 2014.11.20
 15. T. Watanabe, Biorefinery study to utilize whole cell wall components for 2nd generation biofuels and chemicals, *Special Seminar in Chulalongkorn University*, Bangkok, 2014. 6.27
 16. Kanba, K., Mashima, T., Okamura, H., Furukawa, A., Sugase, K., Nishimura, H., Watanabe, T., Nagata, T., and Katahira, M., Real-time NMR monitoring of enzymatic reaction of anti-HIV protein, structure of anti-prion RNA aptamer and wood biomass analysis, *The 5th Japan-Taiwan NMR symposium*, Sapporo, 2014.9.28-10.3.
 17. T. Watanabe, T. Mitani, N. Shinohara, K. Mikame, Y. Ohashi, K. Yoshioka, Y. Kurosaki, M. Katahira, M. Daidai, H. Matsushita, K. Koike, H. Yanase, Wood biorefinery by microwave processing and ethanologenic bacteria, *Lignobiotech//Symposium*, Fukuoka, 2012.10.14-17
 18. H. Nishimura, M. Katahira, T. Watanabe, Analysis of wood cell wall structures and secondary metabolites during the biodegradation of white-rot fungi using solution NMR, *Lignobiotech//Symposium*, Fukuoka, 2012.10.14-17

② 口頭発表 (国内会議 54 件、国際会議 48 件)

<国内会議>

1. 吉田亮太・磯崎勝弘・横井友哉・高谷光・中村正治, 「ルテニウム錯体結合型ノルバリンを触媒とするメキシベンゼン類の酸化反応」, 第96日本化学会春季年会, 同志社大学田辺キャンパス, 2016年3月24日

2. 吉田亮太・磯崎勝弘・横井友哉・渡邊隆司・西村裕志・片平正人・高谷光・中村正治,「ルテニウム錯体結合型ノルバリンを触媒とするメキシベンゼン類の酸化反応機構」第96日本化学会春季年会, 同志社大学田辺キャンパス, 2016年3月24日
3. 縣亮介, 岩本貴寛, 高谷光, 中村正治,「フッ化鉄/NHC 触媒系を用いた芳香族塩化物とアルキル Grignard 反応剤とのクロスカップリング反応と放射光 X 線吸収微細構造解析による反応機構解析」, 第 96 日本化学会春季年会, 同志社大学田辺キャンパス, 2016 年 3 月 25 日
4. Chen Qu, Keigo Ito, Tomohiko Mitani, Keiichiro Kashimura, Takashi Watanabe, Microwave-accelerated degradation of woody biomass using copper complex-peroxide for production of vanillin, 第67回日本木材学会大会、九大、福岡、2017.3.17-19
5. 齋藤香織, 酒井亮, 牧村裕, 西村裕志, 渡邊隆司, 酸触媒ソルボリシスにおけるリグニンフェノール性末端の影響:スギとユーカリの比較、第67回日本木材学会大会、九大、福岡、2017.3.17-19
6. 奥園智絵美, 岩本貴寛, ラクスミカンタ・アダク, 神将吉, 高谷光, 中村正治,「鉄触媒不斉カップリング反応を用いた α -アリールプロピオン酸誘導体の立体選択的合成」, 第 97 日本化学会春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16 日
7. 縣亮介, 河村伸太郎, 中村正治,「有機アルミニウム反応剤を用いた鉄触媒アルキル-アルキルカップリング」, 第 97 日本化学会春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16 日
8. 上野亮, 磯崎勝弘, 石橋幸典, 高谷光, 中村正治,「ペプチドデンドロンチオラート修飾金クラスターの光触媒作用」, 第 97 日本化学会春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日
9. 青木雄真, 高谷光, 中村正治, “Chemoselective N-Arylation of Diarylamines Catalyzed by Iron”, 第 97 日本化学会春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日
10. 青木雄真, オブライエン・ハリー, 高谷光, 中村正治, “One-Pot Synthesis of Dihydrophenazines by Iron-Catalyzed Tandem C-F Amination Reactions”, 第 97 日本化学会春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日
11. 吉田亮太, 磯崎勝弘, 横井知哉, 渡邊隆司, 西村裕志, 大城理志, 片平正人, 近藤敬子, 高谷光, 中村正治, ルテニウム錯体結合リグニン親和性ペプチドを触媒とする酸化的リグニン分解、日本化学会春季年会、慶応大学日吉キャンパス、2017.3.16-19
12. 西村裕志, 永田一真, 岸本崇生, 中村正治, Qu Chen, 片平正人, 渡邊隆司, バイオリファイナリーのための超高感度 NMR によるリグニン及びリグニン-糖複合体の構造解析, 京都大学エネルギー理工学研究所ゼロエミッションエネルギー共同利用平成 28 年度成果報告会、宇治、2016 年 3 月 6 日
13. 山口亜佐子, 末富高志, 大城理志, 徳永有希, 西村裕志, 永田崇, 真嶋司, 片平正人, 磯崎勝弘, 高谷光, 中村正治, 渡邊隆司, リグノセルロースバイオリファイナリーのためのリグニン・ペプチド間相互作用解析、第 61 回リグニン討論会、京大、宇治、2016.10.27-28
14. 吉田亮太, 磯崎勝弘, 横井知哉, 渡邊隆司, 西村裕志, 片平正人, 近藤敬子, 高谷光, 中村正治, ルテニウム錯体結合型アミノ酸触媒を用いるリグニンおよびモデル化合物の酸化的分解、第 61 回リグニン討論会、京大、宇治、2016.10.27-28
15. 松下泰幸, 寺島典二, 今村良教, 野村健太, 青木弾, 西村裕志, 渡邊隆司, 片平正人, 福島和彦, ^{13}C 標識法を用いた細胞壁リグニンの構造解析、第21回高

- 分子分析討論会、名古屋国際会議場、名古屋、2016.10.20-21
16. 山置佑大、永田一真、清石彩華、西村裕志、加納ふみ、村田昌之、大田ゆかり、渡辺隆司、永田崇、片平正人、木質バイオマスにおける超分子構造とステレオ選択的な酵素反応及び核酸の in-cell NMR、第 55 回 NMR 討論会、広島国際会議場（広島）、2016.11.16-18.
 17. 吉田 亮太、磯崎 勝弘、横井 友哉、渡辺 隆司、西村 裕志、片平 正人、近藤 敬子、高谷 光、中村 正治、「ルテニウム錯体結合型アミノ酸触媒を用いるリグニンおよびモデル化合物の酸化的分解」、第 61 回リグニン討論会、宇治市、2016 年 10 月 27 日(予定)
 18. 西村裕志、リグニン-多糖複合体の解析と定量 2 次元 NMR 法、第 61 回リグニン討論会 10 月 27-28 日、宇治市
 19. 山口亜佐子、末富高志、大城理志、徳永有希、西村裕志、永田崇、真嶋司、片平正人、磯崎勝弘、高谷光、中村正治、渡辺隆司、リグノセルロースバイオオリファイナリーのためのリグニン・ペプチド間相互作用解析、第 61 回リグニン討論会 10 月 27-28 日、宇治市
 20. 渡辺隆司、マイクロ波反応を利用したリグノセルロース系バイオマスのバイオ燃料・化学品 への変換、第 318 回生存圏シンポジウム「電磁波応用セミナー」(平成 28 年 7 月 11 日、京都府宇治市)
 21. 永田一真、西村裕志、片平正人、渡辺隆司、NMR 法を用いた生体高分子とバイオマスにおけるリグニン-糖結合の解析、第 66 回木材学会、名古屋大学(名古屋)、2016.3.27-29.
 22. 西村裕志、Baath jenny Arnling,, 永田一真、Klaubauf Sylvia, Olsson Lisbeth, Nylander Filip, westman Gunnar, 片平正人、渡辺隆司、木質中のリグニン糖複合体とその酵素分解反応の解析、農芸化学会、札幌コンベンションセンター（札幌）、2016.3.27-30.
 23. 吉田 亮太・磯崎 勝弘・横井 友哉・渡辺 隆司・西村 裕志・片平 正人・高谷 光・中村 正治、「ルテニウム錯体結合型ノルバリンを触媒とするメトキシベンゼン類の酸化反応機構」第 96 日本化学会春季年会、同志社大学田辺キャンパス、2016 年 3 月 24 日
 24. 吉田 亮太・磯崎 勝弘・横井 友哉・高谷 光・中村 正治、「ルテニウム錯体結合型ノルバリンを触媒とするメトキシベンゼン類の酸化反応機構」、第 96 日本化学会春季年会、同志社大学田辺キャンパス、2016 年 3 月 24 日
 25. 吉田 亮太、横井 友哉、伊藤 蘭、岩本 貴寛、磯崎 勝弘、高谷 光、中村 正治、「ルテニウム錯体結合ノルバリ触媒を用いるメトキシアレーン類の過酸化水素酸化」、第 116 回触媒討論会、三重大学（津）、2015 年 9 月 17 日
 26. 高谷 光、吉田 亮太、伊藤 蘭、横井 友哉、岩本 貴寛、磯崎 勝弘、安田 伸広、中村正治、「メタル化アミノ酸・ペプチドの合成と機能開拓」、第 64 回高分子討論会、東北大、2015 年 9 月 16 日
 27. 伊藤 蘭、吉田 亮太、横井 友哉、岩本 貴寛、磯崎 勝弘、高谷 光、中村 正治、「ピンサー型ルテニウム錯体結合型ノルバリペプチドの合成」、第 95 日本化学会春季年会、日大船橋、2015 年 3 月 25 日
 28. 吉田 亮太、横井 友哉、伊藤 蘭、岩本 貴寛、磯崎 勝弘、高谷 光、中村 正治、「ルテニウム錯体結合型ノルバリ触媒とする電子豊富な芳香族化合物の酸化反応」、第 95 日本化学会春季年会、日大船橋、2015 年 3 月 25 日
 29. Chen Qu、Keiichiro Kashimura、Masakazu Kaneko、Keigo Ito、Satoshi Ozawa、Kanade Tanaka、Takashi Watanabe、第 9 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、東京、平成 27 年 11 月 18-20 日
 30. 檜村 京一郎、菅原 弾、林 幸、拡張された Clausius-Mossotti の式による金属粒子の加熱検討、第 9 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、東京、

2015 年 11 月 18-20 日

31. 三谷 友彦、中島 陵、篠原 真毅、野崎義裕、近田 司、渡辺 隆司、広帯域小型電磁波照射容器の加熱特性、第 9 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、東京、2015 年 11 月 18-20 日
32. 中島陵(京都大学生存圏研究所)、三谷友彦(京都大学生存圏研究所)、篠原真毅(京都大学生存圏研究所)、檜村京一郎(中部大学)、近田司(日本化学機械製造株式会社)、野崎義裕(日本化学機械製造株式会社)、渡辺隆司(京都大学生存圏研究所)、マイクロ波化学反応に用いる広帯域小型電磁波照射容器の開発、電子情報通信学会 2015 総合大会、C-2-96、滋賀、2015 年 3 月 10-13 日
33. 三谷 友彦、岩永 直也、篠原 真毅、同軸構造の対称性を利用した複数試験管に対するマイクロ波アプリケーションの設計、第 8 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、高知、平成 26 年 11 月 17-19 日
34. 中島 陵、三谷 友彦、篠原 真毅、檜村 京一郎、野崎 義裕、近田 司、渡辺 隆司、リグニン系機能性ポリマー創成のための広帯域小型電磁波照射容器の設計、第 8 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、高知、2014 年 11 月 17-19 日
35. Okamura, H., Nishimura, H., Nagata, T., Kigawa, T., Watanabe, T. and Katahira, M., Development of new methods to compensate distortion of quantitation caused by difference in molecular weight (transverse relaxation time), 第 53 回 NMR 討論会、大阪、2014.11.4-6.
36. 高谷 光、吉田亮太、磯崎勝弘、横井友哉、竹中健朗、伊藤 蘭、安田伸宏、吉岡康一、渡辺隆司、中村正治、「メタル化アミノ酸・ペプチドの触媒作用」、第 63 回高分子討論会、長崎大、2014 年 9 月 23 日
37. 吉田亮太、磯崎勝弘、横井友哉、竹中健朗、高谷光、中村正治、1B3-16「ルテニウム錯体結合型ノルバリリン触媒を用いる電子豊富な芳香族化合物の酸化反応」、第 94 回日本化学会春季年会、名古屋大、2014 年 3 月 27 日
38. 岩永直也、三谷友彦、篠原真毅、“効率的マイクロ波化学実験のための均一マイクロ波照射容器の設計”，電子情報通信学会 2014 総合大会，C-2-120，新潟，Mar. 18-21, 2014
39. 神谷明宏、西村裕志、片平正人、渡辺隆司、遠隔相関二次元 NMR 法によるリグニン-多糖結合構造の解析、第 64 回日本木材学会大会、愛媛大学(愛媛)、2014 年 3 月 14 日
40. 山口亜佐子、渡辺隆司(京大生存研)、ファージ表層提示ライブラリーを利用した新規リグニン親和性ペプチドの探索、第 64 回日本木材学会大会、松山、2014 年 3 月 13 日-15 日
41. 岩永直也、篠原真毅、三谷友彦、効率的マイクロ波化学実験のための均一マイクロ波照射容器の設計、電子情報通信学会 2014 総合大会、新潟、2014 年 3 月 18-21 日
42. 西村裕志、田頭英朗、岡村英保、片平正人、渡辺隆司、NMR を用いたバイオマス生分解過程の追跡および解析法の開発、第 9 回バイオマス科学会議、高知、2014 年 1 月 15-16 日
43. 吉岡 康一、高田 理江、渡辺 隆司、ESI-FT-ICR MS によるリグノセルロース骨格構造モデルとセルラーゼとの複合体形成解析、第 58 回リグニン討論会、高松、2013 年 11 月 12 日-13 日
44. 西村 裕志、分子でみる木質バイオマス変換、第 238 回 生存圏シンポジウム、第 10 回 持続的生存圏創成のためのエネルギー循環シンポジウム-マイクロ波高度利用と先端分析化学-、第 3 回 先進素材開発解析システム(ADAM)シンポジウム、-マイクロ波高度利用生存圏フラッグシップ共同研究-、宇治、2013 年 11 月 18 日

45. 田村涼馬, 今村良教, 西村裕志, 寺島典二, 松下泰幸, 北野英己, 青木弾, 片平正人, 福島和彦, ^{13}C 標識法を用いたイネリグニンの構造解析、第 58 回リグニン討論会、2013 年 11 月 12 日、サンポートホール高松 (高松)
46. 高谷 光、竹中健朗、横井友哉、磯崎勝弘、吉田亮太、西郡達志、石橋幸典、安田伸宏、吉岡康一、渡辺隆司、中村正治、1Fc-16「Ru結合型アミノ酸/ペプチドの合成と触媒作用」、第63回錯体化学討論会、琉球大、2013年11月2日
47. 高谷 光、竹中健朗、横井友哉、磯崎勝弘、吉田亮太、西郡達志、石橋幸典、安田伸宏、吉岡康一、渡辺隆司、中村正治、「ピンサールテニウム錯体結合型ノルバリןペプチドの合成と構造決定」、第4回統合物質シンポジウム、北大、2013年10月31日
48. 三谷友彦、中島陵、長谷川直輝、樫村京一郎、篠原真毅、渡辺隆司、溶媒の誘電率測定と電磁界シミュレーションによる装置設計、第7回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、東京、2013年9月2-4日
49. 中島陵、長谷川直輝、三谷友彦、篠原真毅、樫村京一郎、近田司、野崎義裕、渡辺隆司、リグニン系機能性ポリマー創成のための広帯域電磁波照射容器の設計、第7回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、東京、2013年9月2-4日
50. 吉岡康一、高田理江、水野里江、渡辺隆司、FT-ICR MS によるセルラーゼのリグノセルロース骨格構造モデルとの複合体形成解析、第27回セルラーゼ研究会、茨城、2013年7月12日-13日
51. 松下泰幸, 今村良教, 西村裕志, 寺島典二, 青木弾, 片平正人, 福島和彦, ^{13}C 標識法と高分解能 NMR を組み合わせたリグニンの構造解析、第 80 回紙パルプ研究発表会、2013 年 6 月 25 日、東京大学(東京)
52. 三谷友彦、中島陵、篠原真毅、近田司、野崎義裕、渡辺隆司、同軸伝送線路構造を有するマイクロ波アプリケーションの設計、第18回計算工学講演会、東京、2013年6月19-21日
53. 中島陵、長谷川直輝、三谷友彦、篠原真毅、黒崎陽介、近田司、野崎義裕、渡辺隆司、有機溶媒加熱のための広帯域電磁波照射容器の設計、電子情報通信学会マイクロ波研究会、京都、2013年5月30-31日
54. Okamura, H., Nishimura, H., Imamura, Y., Kozawa, Y., Terashima, N., Matsushita, Y., Fukushima, K., Watanabe, T. and Katahira, M., Development and application of the methodology to investigate wood biomass by solution NMR, The 52nd Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan, Ishikawa Ongaku-do (Kanazawa), Nov. 13, 2013.
55. 山口亜佐子、渡辺隆司 (京大生存研)、ファージディスプレイ法を用いた新規リグニン親和性ペプチドの探索、日本農芸化学会 2013 年度大会、仙台、2013 年 3 月 24 日-28 日
56. 吉川隼史(花王㈱)、林 利夫 (花王㈱)、鈴木忠幸 (花王㈱)、渡辺隆司 (京都大学)、機能性芳香族ポリマー創製を目指したリグニン分解、第 63 回日本木材学会大会、岩手大学教育学部、2013 年 3 月 27 日
57. 吉田亮太、磯崎勝弘、横井友哉、高谷光、中村正治、「ピンサー型ルテニウム錯体結合型ノルバリן触媒を用いる電子豊富な芳香族化合物の過酸化水素酸化反応」、日本化学会第 93 春季年会、4B6-31、立命館草津、2013 年 3 月 25 日
58. 横井友哉、磯崎勝弘、吉田亮太、尾形和樹、笹野大輔、清家弘史、高谷光、中村正治、「ピンサールテニウム錯体結合型ノルバリןペプチドの合成と構造決定」、日本化学会第 93 春季年会、立命館草津、4B6-02、2013 年 3 月 25 日

59. 横井友哉, 磯崎勝弘, 吉田亮太, 尾形 和樹, 笹野大輔, 清家弘史, 高谷光, 中村正治, 「ピンサールテニウム錯体結合型ノルバリリン触媒の合成とアルコールの過酸化水素酸化」, 日本化学会第 93 春季年会, 4B6-01, 立命館草津, 2013 年 3 月 25 日
60. 三谷友彦, 長谷川直輝, 篠原真毅, 黒崎陽介, 近田司, 野崎義裕, 渡辺隆司, 同軸構造による広帯域電磁波照射容器の設計, 第 6 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 京都, 2012 年 10 月 4-5 日
61. 高谷光, 磯崎勝弘, 尾形和樹, 横井知哉, 吉田亮太, 小川哲也, 倉田博基, 直田健, 中村正治, 「メタル化ペプチドの自己組織化による金属集積制御と機能開拓」, 第 61 回高分子討論会, 1G11, 名古屋工大, 2012 年 9 月 12 日
62. 高谷光, 磯崎勝弘, 尾形和樹, 横井知哉, 吉田亮太, 小川哲也, 倉田博基, 直田健, 中村正治, 「メタル化ペプチドの自己組織化による金属集積制御と機能開拓」, 第 61 回高分子討論会, 1T16, 名古屋工大, 2012 年 9 月 12 日
63. 横井 友哉, 「遷移金属ピンサー錯体結合型ノルバリリンペプチドの合成と機能」, 日本化学会第 92 回春季年会, 慶応大学, 2012 年 3 月 26 日
64. 横井 友哉, 「ONO ピンサールテニウム錯体結合型ノルバリリンの合成と触媒能」, 日本化学会第 92 回春季年会, 慶応大学, 2012 年 3 月 26 日
65. 山口亜佐子, 高田理江, 村上麻衣, 西村裕志, 渡辺隆司, フェージディスプレイ法を用いた新規リグニン親和性ペプチドの探索, 第 64 回日本生物工学会大会, 神戸, 2012.10.23-26
66. 吉岡 康一, 渡辺 隆司, FT-ICR MS によるリグノセルロース系バイオマスの精密構造解析法の開発, 第 62 回日本木材学会, 北海道大学, 2012 年 3 月 16 日
67. 吉岡 康一, 渡邊 崇人, 本田 与一, 渡辺 隆司, リグノセルロースバイオリファイナリーのための単離リグニンの FT-ICR MS, 日本農芸化学会 2012, 京都女子大学, 2012 年 3 月 23 日
68. 西村 裕志, 岡村 英保, 小澤 佑, 渡辺 隆司, 片平 正人, 溶液 NMR 法による木質バイオマスの定量と精密構造解析, 第 62 回日本木材学会, 北海道大学, 2012 年 3 月 16 日
69. 西村裕志, 小澤佑, 岡村英保, 渡辺隆司, 片平正人, 溶液 NMR 法による木材細胞壁成分の精密評価と生分過程モニタリング, 日本農芸化学会 2012, 京都女子大学, 2012 年 3 月 23 日

< 国際会議 >

1. T. Watanabe, Design of catalytic conversion process for production of biofuels and chemicals from lignocellulosic biomass, Asia Research Node Symposium on Humanosphere Science, Penang, Palaysia, 2017.2.20-21
2. Katahira, M. Supramolecular structure and stereoselective enzymatic reaction of wood biomass toward biorefinery. The 7th International Symposium of Advanced Energy Science -Frontiers of Zero-Emission Energy-, Kyoto, 2016.9.5-7.
3. T. Watanabe, H. Nishimura, C. Qu, T. Kishimoto, M. Nakamura, Y. Kose, M. Katahira, Structural analysis of lignin and lignin-carbohydrate by ultra-high sensitivity NMR for biorefinery, 7th Int. Symp. Adv. Energy Sci., Kyoto, 2016/9/5-6
4. Y. Matsushita, K. Nomura, N. Terashima, D. Aoki, H. Nishimura, T. Watanabe, M. Katahira, K. Fukushima, Structural analysis of lignin by a selective ¹³C-enrichment technique combined with solid-state ¹³C NMR, 7th Int. Symp. Adv. Energy Sci., Kyoto, 2016.9.5-6
5. T. Mitani, N. Hasegawa, R. Nakajima, N. Shinohara, Y. Nozaki, T. Chikata, and T. Watanabe, Development of a Coaxial Microwave Applicator for Liquid Heating over a Wide Frequency Range, 50th Annual Microwave Power Symposium (IMPI

- 50), Proceedings pp.79-81, Orlando, USA, Jun. 21-23, 2016
6. T. Watanabe, A. Yamaguchi, S. Oshiro, T. Suetomi, H. Nishimura, T. Nagata, T. Mashima, M. Katahira, K. Isozaki, H. Takaya, M. Nakamura, Analysis of molecular interaction of peptides with lignin for lignocellulosic biorefinery, LignoBiotech IV - 4th Symposium on Biotechnology applied to Lignocelluloses (平成 28 年 6 月 21 日、マドリッド)
7. Hikaru Takaya, "Metal-Array Fabrication based on Metalated Amino Acids/Peptides:Application to Supramolecular Catalyst", China-Japan International Symposium on Polymer and Related Materials, Harbin Eng. Univ, China, Jun 11, 2016
8. Hikaru Takaya, "Supramolecular Catalysts based on Metalated-Amino Acids and Peptides Self-Assembly", Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16), Uji Kyoto, Mar. 8, 2016
9. Hiroshi Nishimura, Characterization of lignin and lignin-carbohydrate linkages in wood, RISH International seminar-Chemistry and Biotechnology for Lignocellulose, Uji, 2016.2.18
10. Katsuhiko Isozaki, Hikaru Takaya, "Programmable metal array arrangement on peptides: Composition- and configuration-controlled heterometallic hybrid materials" Pacifichem 2015 (USA, Hawaii), Dec. 18, 2015
11. Nishimura H., Kamiya A., Katahira M., Watanabe T., Characterization of lignin-carbohydrate complex linkages using nuclear magnetic resonance spectroscopy , Pacifichem 2015, Hawaii, USA, 2015/12/19
12. Hikaru Takaya, "Supramolecular catalysts based on metalated-amino acids and peptides self-assembly, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, China (Tianjin University), Dec. 12, 2014.
13. Nishimura, H., Kamiya, A., Katahira, M. and Watanabe, T. (2015) International Symposium on Wood Science and Technology 2015, "Structural studies on the chemical linkage between lignin and polysaccharide"
14. Katahira, M. NMR analysis of lignin-carbohydrate complexes of wood biomass. The 6th International Symposium of Advanced Energy Science -Frontiers of Zero-Emission Energy-, Kyoto, 2015.9.1-3.
15. Akihiro Kamiya, Hiroshi Nishimura, Kazuma Nagata, Takashi Nagata, Takashi Watanabe, Masato Katahira, NMR analysis of lignin-carbohydrate complexes of wood biomass, 6th Int. Symp. Adv. Energy Sci., Kyoto, 2015/9/1
16. T. Watanabe, Microwave processing of woody biomass for production of 2nd generation bioethanol and chemicals, 5th International Conference on Biorefinery (平成 27 年 8 月 11 日、バンクーバー、カナダ)
17. H. Nishimura, A. Kamiya, M. Katahira, T. Watanabe, Structural analysis of lignin and carbohydrate linkage, International Symposium on Wood Science and Technology 2015 (IAWPS2015) (平成 27 年 3 月 16-18 日、東京)
18. Okamura, H., Nishimura, H., Nagata, T., Kigawa, T., Watanabe, T. and Katahira, M., Development of new methods to compensate distortion of quantitation caused by difference in molecular weight (transverse relaxation time), 53rd Ann. Meeting NMR Soc. Japan, 2014/11/5
19. Nishimura H., Kamiya A., Katahira M., Watanabe T., Structural analysis of lignin-carbohydrate complex, 3rd Symp. Biotechnol. Appl. Lignocelluloses, Lignobiotech III, Concepcion, Chile, 39, 2014/10/26-29
20. Okamura, H., Nishimura, H., Nagata, T., Kigawa, T., Watanabe, T. and Katahira, M., Development of new NMR methods for correct quantitation on biomass components, The 5th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto, 2014.9.30-10.2
21. Watanabe, T., Nishimura, H., Okamura, H., Sakai, H., Nakamura, Y., Nakamura, M., Takaya, H., Katahira, M., Structural analyses of lignin using ultra-high sensitivity NMR for biorefinery, 5th Int. Symp. Adv. Energy Sci., Kyoto, 51-51, 2014/9/30

22. Nomura, K., Terashima, N., Matsushita, Y., Aoki, D., Nishimura, H., Watanabe, T., Katahira, M., Fukushima, K., Investigation of the relationship between supermolecular structure of lignin and presence of p-hydroxyphenyl unit, 5th Int. Symp. Adv. Energy Sci., Kyoto, 2014/9/30
23. Nishimura H., Kamiya A., Katahira M., Watanabe T., NMR study of Lignin-carbohydrate Linkage in Milled Wood, Polyphenols Communications 2014,331-332, 2014/9/3
24. Kanba, K., Mashima, T., Okamura, H., Furukawa, A., Sugase, K., Nishimura, H., Watanabe, T., Nagata, T., and Katahira, M., Real-time NMR monitoring of enzymatic reaction of anti-HIV protein, structure of anti-prion RNA aptamer and wood biomass analysis, The 5th Japan-Taiwan NMR symposium, Sapporo, 2014.9.28-10.3.
25. Hikaru Takaya, “Supramolecular Smart Materials based on Transition-Metal-Bound Amino Acids and Peptides”, The NZ-Japan Joint Symposium on Supramolecular Materials, Qweenstown, Newzeeland, December 14, 2013.
26. T. Watanabe, Microwave processing for the production of bioethanol and aromatic chemicals from woody biomass, 4th International Conference on Biorefinery—towards Bioenergy, ICBB2013, Xiamen, 2013 年 12 月 3-5 日
27. Okamura, H., Nishimura, H., Imamura, Y., Kozawa, Y., Terashima, N., Matsushita, Y., Fukushima, K., Watanabe, T. and Katahira, M., Development and application of the methodology to investigate wood biomass by solution NMR, The 52th Annual Meeting of NMR Society of Japan, Kanazawa, 2013/11/1
28. T. Watanabe, Microwave processing for the production of bioethanol and aromatic chemicals from woody biomass, Annual Meeting of International Academy of Wood Science 2013, Nanjin, 2013 年 10 月 17-20 日
29. T. Watanabe, Microwave processing for the production of bioethanol and aromatic chemicals from woody biomass, Special Seminar in Borregaard, Sarpsborg, 2013. 10. 8
30. H. Nishimura, NMR analysis of wood cell wall structures for biorefinery, Special Seminar in Borregaard, Sarpsborg, 2013. 10. 8
31. Katahira, M. Development and application of the methodology to investigate wood biomass by solution NMR, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science -Contribution to Zero-Emission Energy-, Kyoto, 2013.9.30-10.2.
32. Matsushita, Y., Imamura, Y., Nishimura, H., Terashima, N., Aoki, D., Watanabe, T., Katahira, M., Fukushima, K., NMR analysis of lignin using a specific ¹³C-enrichment technique, 4th Int. Symp. Adv. Energy Sci., Kyoto, 2013/9/30
33. Watanabe, T., Nishimura, H., kamiya, A., Tagashira, H., Nakamura, Y., Nakamura, M., Takaya, H., Katahira, M., Structural analyses of lignin using ultra-high sensitivity NMR for biorefinery, 4th Int. Symp. Adv. Energy Sci., Kyoto,43-43, 2013/9/30
34. H. Takaya, “Supramolecular Catalyst based on Transition-Metal-Bound Amino Acids/Peptides”, The 2nd China-Japan Joint Inorganic Chemistry Symposium for Young Scientists: Supramolecular Science and Nanomaterials, IMS, Okazaki, June 15, 2013.
35. T. Watanabe, Biorefinery study to utilize whole cell wall components for 2nd generation biofuels, chemicals and functional materials, SABH2012, “International symposium on sustainable development and human security in Southeast Asia through biorefinery and low cost house“, Uji, 2012.12.11-12
36. H. Nishimura, High resolution and quantitative NMR analysis of whole milled wood and biodegraded wood, Proc. SABH2012, 59-62, 2012/12/11
37. T. Mashima, H. Nishimura, H. Okamura, F. Nishikawa, Y. O. Kamatari, T. Nagata, S. Nishikawa, K. Kuwata, T. Watanabe, M. Katahira, Interaction of RNA Aptamer with Prion Protein and Monitoring of Biodegradation of Wood Biomass, The 51st

- Annual Meeting of NMR Society of Japan, Nagoya, 2012/11/9
38. H. Takaya, “Transition-metal-complex-bound Amino Acids-/Peptides-based Supramolecular Gel Catalysts”, The 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN), Brisbane Australia, October 24, 2012.
 39. Nishimura, H., Katahira, M., Watanabe, T., Analysis of wood cell wall structures and secondary metabolites during the biodegradation of white-rot fungi using solution NMR, *Lignobiotech II*:47, 2012/10/16
 40. Mikame, K., Ohashi, Y., Nishimura, H., Katahira, R., Kozawa, Y., Katahira, M., Sugawara, S., Koike, K., Watanabe, T., Natural organic ultraviolet absorbers from lignin derivatives, *Lignobiotech II*:125, 2012/10/15
 41. T. Watanabe, T. Mitani, N. Shinohara, K. Mikame, Y. Ohashi, K. Yoshioka, Y. Kurosaki, M. Katahira, M. Daidai, H. Matsushita, K. Koike, H. Yanase, Wood biorefinery by microwave processing and ethanologenic bacteria, *LignobiotechII Symposium*, 福岡, 2012.10.14-17
 42. H. Nishimura, M. Katahira, T. Watanabe, Analysis of wood cell wall structures and secondary metabolites during the biodegradation of white-rot fungi using solution NMR, *LignobiotechII Symposium*, 福岡, 2012.10.14-17
 43. H. Takaya, “Self-assembly of Pt-complex-bound amino acids”, The 5th “MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis” Forum: Unique Peptide Assemblies with Biological Functions, Kyoto, Japan, Sep 19, 2012.
 44. T. Watanabe, Lignin as a key molecule in biorefineries: Free radical-mediated degradation and interaction with hydrolases, 6th International Congress on Biocatalysis, ハンブルク, 2012 年 9 月 2-6 日
 45. Masato Katahira, Analysis of Whole Components of Intact Wood Biomass at Atomic Resolution with Cryogenic NMR, 3rd International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto, 2012.9.2-4
 46. T. Watanabe, Disintegration of lignocellulosic biomass for 2nd generation, biofuels & biorefineries. The International Symposium on Human Development and Sustainable Utilization of Natural Resources in Asia Countries/ The 6th Thailand-Korea-Indonesia Joint Symposium on Biomass Utilization and Renewable energy, バリクパパン, 2012 年 7 月 9 日
 47. T. Watanabe, Analysis and conversion of woody biomass for lignocellulosic biorefinery, WWSC 国際会議, ストックホルム, 2012 年 6 月 18-19 日
 48. Nishimura, H., Kozawa, Y., Okamura, H., Watanabe, T. and Katahira, M., Towards evaluation of wood cell wall structures and those biodegradation using solution NMR, Korea-Japan Bilateral NMR Symposium, Sapporo, 2012.3.16.
 49. H. Takaya, “Transition-Metal-Bound Peptide: Synthesis, Structure, and Functions”, Canada-Japan Symposium for Supramolecular Nanomaterials Chemistry, Whistler, British Columbia, Canada, May 13, 2012.

③ ポスター発表 (国内会議 15 件、国際会議 20 件)

<国内会議>

1. 西村裕志、左近静香、Jenny Baath, Amanda Ristinmaa, Johanna Nilson, Gunnar Westman, Lisbeth Olsson, 永田一真、永田崇、片平正人、渡辺隆司、リグノセルロースの糖-リグニン複合体とその酵素反応の解析、第67回日本木材学会大会、九大、福岡、2017.3.17-19
2. 大城理志、山口亜佐子、渡辺隆司、タンデムダイマー化によるリグニン親和性ペプチドの親和性強化とリグニン認識におけるペプチドの構造変化の解析、第67回日本木材学会大会、九大、福岡、2017.3.17-19

3. 徳永有希、大城理志、永田崇、近藤敬子、西村裕志、片平正人、渡辺隆司、安定同位体標識法を用いたセルラーゼ糖質結合モジュールとリグニン間相互作用のNMRによる解析、第67回日本木材学会大会、九大、福岡、2017.3.17-19
4. C. Qu, K. Ito, T. Mitani, K. Keiichiro, T. Watanabe, Copper complex-peroxide reaction producing vanillin from lignin in woody biomass accelerated by microwave、第 61 回リグニン討論会 10 月 27-28 日、宇治市
5. 西村裕志、木質バイオマスの生分解機構の解析、第 7 回 DASH/FBAS 全国共同利用成果報告会 第 317 回生存圏シンポジウム、2016/06/17
6. 西村裕志、リグノセルロースの精密構造解析、CO2 資源化領域会議、奈良、2016/6/30
7. 西村裕志, Bååth Jenny Arnlind, 永田一真, Klaubauf Sylvia, Olsson Lisbeth, Nylander Filip, Westman Gunnar, 片平正人, 渡辺隆司, 木質中のリグニン糖複合体とその酵素分解反応の解析, 日本農芸化学会 2016, 札幌, 2016/3/29
8. 神谷明宏, 西村裕志, 永田一真, 永田 崇, 渡辺隆司, 片平正人, 木質バイオマスの特性を決めるリグニン-多糖結合様式の決定, 第 54 回 NMR 討論会, 千葉工業大学, 2015/11/8
9. 西村裕志, 神谷明宏, 片平正人, 渡辺隆司, 木質バイオマスのエーテル型リグニン-糖結合構造の解析, 日本農芸化学会 2015 年度大会, 岡山, 2B33p09, 2015/3/27
10. 西村裕志, F. Nylander, H. Sunner, G. Westman, L. Olsson, 片平正人, 渡辺隆司, リグニン糖複合体の分析と酵素分解, 第 65 回日本木材学会大会, 東京, 181, 2015/3/17
11. 西村裕志, 渡辺隆司, 片平正人, G. Westman, L. Olsson, F. Nylander, H. Sunner, 国際共同研究による構造選択的なリグノセルロース分解酵素反応の設計, 第275回生存圏シンポジウム 生存圏ミッションシンポジウム, 宇治, 177-178, 2015/2/16
12. 高谷 光, 「ビームライン横断利用による革新的マテリアルの創製」, SPring-8 シンポジウム 2014, 東大, 9 月 13 日
13. 吉田亮太、磯崎勝弘、横井友哉、竹中健朗、吉岡康一、渡邊隆司、高谷 光、中村 正治、「ルテニウムピンサー型錯体結合型ノルバリリン触媒を用いる電子豊富な芳香族化合物の過酸化水素酸化反応」、第 4 回統合物質シンポジウム、北大、2013 年 10 月 31 日
14. 吉田亮太、磯崎勝弘、横井友哉、竹中健朗、吉岡康一、渡邊隆司、高谷 光、中村 正治、P1B-21 「ルテニウムピンサー型錯体結合型ノルバリリン触媒を用いる電子豊富な芳香族化合物の過酸化水素酸化反応」、第 60 回有機金属化学討論会、学習院大（東京）、2013 年 9 月 12 日
15. 横井 友哉・磯崎 勝弘・尾形 和樹・笹野 大輔・清家 弘史・高谷 光・中村 正治、「ONO ピンサールテニウム錯体結合型ノルバリリンの合成と機能」、第 59 回有機金属化学討論会、P2C-14, 大阪大学, 2012 年 9 月 14 日
16. 横井友哉、「ピリジンジカルボキシラトルテニウム錯体を側鎖に有するノルバリリン誘導体の合成およびその機能開拓」、第 111 回化学研究所研究発表会、京都大学、2012 年 12 月 9 日
17. 横井友哉、「ピリジンジカルボキシラトルテニウム錯体を側鎖に有するノルバリリン誘導体の合成およびその機能開拓」、第 111 回化学研究所研究発表会、京都大学、平成 24 年 12 月 9 日
18. 横井 友哉・磯崎 勝弘・尾形 和樹・笹野 大輔・清家 弘史・高谷 光・中村 正治、「ONO ピンサールテニウム錯体結合型ノルバリリンの合成と機能」、第 59 回有機金属化学討論会、P2C-14, 大阪大学, 2012 年 9 月 14 日

<国際会議>

1. Satoshi Oshiro, Asako Yamaguchi, Takashi Watanabe, Binding analysis between the tandem dimer of 12-mer peptide and lignin, Asia Research Node Symposium on

- Humanosphere Science, Penang, Palaysia, 2017.2.20-21
2. Yuki Tokunaga, Satoshi Oshiro, Keiko Kondo, Takashi Nagata, Hiroshi Nishimura, Masato Katahira, Takashi Watanabe, Analysis of Interaction Between Carbohydrate Binding Module of Cellulase and Lignin, Asia Research Node Symposium on Humanosphere Science, Penang, Palaysia, 2017.2.20-21
 3. Watanabe, T., Nishimura, H., Qu, C., Kishimoto, T., Nakamura, M., Kose, Y., and Katahira, M. (2016) Structural analysis of lignin and lignin-carbohydrate by ultra-high sensitivity NMR for biorefinery. The 7th International Symposium of Advanced Energy Science -Frontiers of Zero-Emission Energy-, Kyoto, 2016.9.5-7.
 4. D. Nishio, N. Shinohara, and T. Mitani, Study on Characteristics of a Single-Mode Resonator for Microwave Heating, 2016 Thailand-Japan Microwave, Bangkok, Thailand, Jun. 9-11, 2016
 5. Katahira, M. Real-time monitoring of enzymatic reaction by NMR, switching of ribozyme activity through sensing of K⁺, and a new NMR method for wood biomass quantitation, The international Symposium Organized by Institute for Chemical Research, 2016.3.7-8.
 6. S. Oshiro, A. Yamaguchi, K. Isozaki, M. Nakamura, H. Takaya & T. Watanabe, "Analysis of Peptide-Lignin Binding using Surface Plasmon Resonance for Lignocellulosic Biorefinery", Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16), Kyoto, Japan, 2016/3/7-8
 7. R. Yoshida, T. Yokoi, K. Isozaki, T. Takenaka, H. Takaya, M. Nakamura, "Ruthenium Complex-Bound Amino Acid-Catalyzed Oxidation of Methoxyarenes", Pacificchem 2015, Hawaii, USA, Dec. 17, 201539.
 8. Watanabe, T., Nishimura, H., Kishimoto, T., Nakamura, M., Qu, C., Nagata, K., Nagata, T. and Katahira, M. Structural analysis of lignin by ultra-high sensitivity NMR for biorefinery, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science -Towards the Realization of Zero-Emission Energy-, Kyoto, 2015.9.1-3.
 9. K. Nomura, N. Terashima, Y. Matsushita, D. Aoki, H. Nishimura, T. Watanabe, M. Katahira, K. Fukushima, New method to divide xylem into compound middle lamella rich fraction and secondary wall rich fraction, 6th Int. Symp. Adv. Energy Sci., poster, Kyoto, 2015/9/1
 10. R. Yoshida, T. Yokoi, K. Isozaki, H. Takaya, M. Nakamura, "Ruthenium Complex-Bound Amino Acids: An efficient catalyst for selective oxidation of methoxybenzenes", Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16), Uji Kyoto, Mar. 8, 2015
 11. R. Nakajima, T. Mitani, N. Shinohara, K. Kashimura, Y. Nozaki, T. Chikata, and T. Watanabe, Design of a Broadband Small-Size Electromagnetic Irradiation Applicator for Creation of Lignin-derived Functional Polymer, 2014 Thailand-Japan Microwave, Bangkok, Thailand, Nov. 26-28, 2014
 12. Watanabe, T., Nishimura, H., Okamura, H., Sakai, H., Nakamura, M., Nakamura, H., Takaya, M., Katahira, M., Structural analyses of lignin using ultra-high sensitivity NMR for biorefinery, The 5th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto, 2014.9.30-10.2
 13. Nomura, K., Terashima, N., Matsushita, Y., Aoki, D., Nishimura, H., Watanabe, T., Katahira, M. and Fukushima, K. Investigation of the relationship between supramolecular structure of lignin and presence of *p*-hydroxyphenyl unit, The 5th International Symposium of Advanced Energy Science -Contribution to Zero-Emission Energy-, Kyoto, 2014.9.30-10.2.
 14. R. Yoshida, K. Isozaki, T. Yokoi, T. Takenaka, H. Takaya, M. Nakamura, 41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapore, Sep 21, 2014
 15. C. Qu, H. Nishimura, M. Katahira, S. Sugawara, K. Koike, T. Watanabe, Development of natural UV-absorbing agent from decomposed lignin, The XXVIIth International Conference on Polyphenols & The 8th Tannin Conference (平成 26 年 9 月 2-6 日、名古屋市)
 16. Nishimura, H., A. Kamiya, M. Katahira, T. Watanabe, NMR Study of Lignin-carbohydrate Linkage in Milled Wood The XXVIIth International Conference on Polyphenols & The

8th Tannin Conference (平成 26 年 9 月 2-6 日、名古屋市)

- 17.R. Yoshida, T. Yokoi, K. Isozaki, T. Takenaka, H. Takaya, M. Nakamura, "Pincer Ruthenium Complex-Bound Norvaline-Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide", 41st International Conference on Coordination Chemistry, Suntec City, Singapore, Jul. 24th, 2014.
- 18.H. Takaya, T. Yokoi, K. Isozaki, T. Takenaka, K. Ogata, D. Sasano, H. Seike, N. Yasuda, K. Yoshioka, T. Watanabe, M. Nakamura, International Symposium on Coordination Programming 2014, University of Tokyo, Jan 20, 2014.
- 19.T. Watanabe, H. Nishimura, H. Okamura, A. Kamiya, H. Tagashira, Y. Nakamura, M. Nakamura, H. Takaya, M. Katahira, Structural analysis of lignin by ultra-high sensitivity NMR for biorefinery, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Principle of Zero-Emission Energy~, Uji, 2013 年 9 月 30~10 月 2 日
- 20.Kondo, K., Shimura, R., Narizuka, T., Mashima, T., Katahira, M. and Takeda, M., Structural determination of self-organizing glycoconjugates for development of high value-added biomass, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science, Kihada Hall (Kyoto), 2013.9.30-10.2.
- 21.T. Watanabe, H. Nishimura, H. Okamura, A. Kamiya, H. Tagashira, Y. Nakamura, M. Nakamura, H. Takaya, M. Katahira, Structural analysis of lignin by ultra-high sensitivity NMR for biorefinery, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science, Kihada Hall (Kyoto), September 30, 2013.
- 22.T. Yokoi, K. Isozaki, K.i Ogata, D. Sasano, H. Seike, H. Takaya, M. Nakamura, "Synthesis and Functions of ONO-Pincer Ru-Complex-Bound Norvalines", The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC 10), PB-43, Uji, May 20th, 2012.8.

(4)知財出願

①国内出願 (6 件)

1. 低エネルギー電磁波反応装置、近田司、野崎義裕、三谷友彦、中島陵、篠原真毅、渡辺隆司、日本化学機械製造株式会社、国立大学法人京都大学、出願:平成 26 年 3 月 25 日、特願 2014-61131、公開:平成 27 年 10 月 22 日、特開 2015-182017
2. リグニンモノマーの製造方法、金子 正和、渡辺 隆司、小澤 優、田中 奏、国立大学法人京都大学、帝人株式会社、2013 年11月6日、特願 2013-230355
3. リグニン分解物の製造方法、吉川隼史、花王株式会社、2013 年 6 月 24 日、2013-131931
4. 紫外線吸収剤、吉川隼史、花王株式会社、2013 年 6 月 24 日、特願 2013-131927
5. 低エネルギー電磁波反応装置、近田司、野崎義裕、三谷友彦、長谷川直輝、篠原真毅、渡辺隆司、日本化学機械製造株式会社、国立大学法人京都大学、出願:平成 24 年 9 月 25 日、特願 2012-210875、公開:平成 26 年 4 月 17 日、特開 2014-64980
6. リグニン分解物の製造方法、長沢晋也・渡辺隆司・林利夫、花王株式会社・国立大学京都大学、2012 年 4 月 19 日、2012-95893

②海外出願 (0 件)

③その他の知的財産権

該当なし

(5)受賞・報道等

≪受賞や新聞報道等について、具体的に記入してください。≫

①受賞

1. 中村正治 2017 年 日本化学会 学術賞,「鉄触媒精密有機合成反応の研究」
2. 日本木材学会優秀ポスター賞、徳永有希、大城理志、永田崇、近藤敬子、西村裕志、片平正人、渡辺隆司
3. 吉田亮太、第 61 回リグニン討論会、学生口頭発表賞、2016 年 10 月 28 日
- 4.Theme Chemistry Journal Award 2012、高谷 光、2012 年 2 月 4 日
- 5.日本化学会欧文誌論文賞「BCSJ 賞」、高谷光、仲嶋翔、中川尚久、磯崎勝弘、岩本貴寛、今吉隆治、Nicholas J. Gower, Laksmikanta Adak, 畠山琢次、本間徹生、高垣昌史、砂田祐輔、永島英夫、橋爪大輔、高橋修、中村正治、2015 年3月15日
6. 京都大学生存圏研究所篠原研究室 Microwave Workshops & Exhibition (MWE) 2015 大学展示コンテスト優秀賞 平成 27 年 11 月 27 日
7. 樫村京一郎 日本電磁波エネルギー応用学会 JEMEA 進歩賞平成 28 年 5 月 25 日
8. 京都大学生存圏研究所篠原研究室 Microwave Workshops & Exhibition (MWE) 2016 大学展示コンテスト優秀賞 平成 28 年 12 月 2 日

① マスコミ(新聞・TV等)報道

1. Fuji Sankei Business i バイオ最前線掲載記事
リグニンとマイクロ波が開くバイオマス化学、2013 年 4 月 17 日
[https://www.sbj.or.jp/wp-content/uploads/file/news/business_i/business_i\(2013_04_17\).pdf](https://www.sbj.or.jp/wp-content/uploads/file/news/business_i/business_i(2013_04_17).pdf)
マイクロ波を用いる木質バイオマスからのバイオ燃料や化学品生産研究と開発したテストプラント、バイオリファイナリーの重要性を記載した。
2. プレス発表:本 CREST 研究において開発した物質量を正確に定量する方法論に関し、「木質バイオマス中の各成分の物質量を正確に決定する手法の開発に成功-木質バイオマスからの効率的なバイオエネルギー・製品原料の獲得にはずみ-」と題したプレス発表を、京都大学にて行った。プレス発表の際に用いた解説の文章に関しては、その後英語版も作成され、海外にも配信された。本研究成果は、化学工業日報誌、日経バイオテク on line ニュース、国立環境研究所 WEB[環境展望台]等で取り上げられた。
3. プレス発表: 本 CREST 研究において発見された、天然リグニンに配列依存的に結合するペプチドに関するプレス発表を、「天然リグニンに配列依存的に結合するペプチドを発見 -植物バイオマスの変換利用に期待-」と題したプレス発表を京都大学にて行った。本成果は、日経バイオテク on line ニュース、国立環境研究所 WEB[環境展望台]等で取り上げられた。

③その他

渡辺隆司、マイクロ波を利用したバイオマス変換、生存圏だより、No. 13, 表紙、pp. 2-3 (2013).

(6)成果展開事例 なし

①実用化に向けての展開

②社会還元的な展開活動

- CREST の研究活動は、日本生物工学会ホームページや新聞(Fuji Sankei Business i)、京都大学生存圏研究所 News letter を通して、一般に情報公開している。
- バイオリファイナリーに関する国際会議を開催し、リグニンを含むバイオマス総合利用の意義を国内外の参加者に伝えている。

- 電磁波解析グループで得られた研究成果については、マイクロウェーブ展(パシフィコ横浜で開催)という展示会の大学展示ブースにて平成 24 年から毎年出展した。このうち平成 27 年においては Microwave Workshops & Exhibition (MWE) 2015 大学展示コンテスト優秀賞を受賞した。マイクロウェーブ展の来場者は毎年 5,000～6,000 名程度である。

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2017 年 1 月 12 日	第 13 回 持続的生存圏 創成のためのエネルギー 循環シンポジウム ーマイクロ波高度利用 と先端分析化学ー 第 6 回 先進素材開発 解析システム(ADAM) シンポジウム ーマイクロ波高度利用 生存圏フラッグシップ 共同研究ー	京都大学 宇治キャン パス	50 名	マイクロ波高度利用と先 端分析化学、バイオマス変 換に関するシンポジウム を開催予定である。
2016 年 10 月 22 日	京都大学キャンパス公 開 エネルギー理工学 研究所公開講演会 (公開)	京都大学	150 名	京都大学のキャンパス公 開の折に行われた左記公 開講演会において、木質バ イオマスに関するグリー ンイノベーション研究に ついて、本 CREST 研究の 成果も交えて紹介した。
2016 年 9 月 16 日	京都大学宇治キャンパ ス 産学交流会	京都大学 宇治キャン パス	73 名	マイクロ波を用いた木質 バイオマス変換に関して、 本 CREST 研究の成果も交 えて主に京都府近辺の企 業の研究者に対して紹介 した。
2016 年 7 月 11 日	第 318 回生存圏シンポ ジウム「電磁波応用セ ミナー」	京都大学 宇治キャン パス	45 名	電磁波エネルギー応用の 新展開として、CREST の 成果を含め、化学分野と木 質バイオマス分野の最新 研究を代表者と学外 3 名 の講師が紹介した。日本電 磁波エネルギー応用学会 協賛

2016 年 6 月 11 日	Second Japan-ASEAN Science, Technology and Innovation Platform (JASTIP) Symposium	ジャカル タ	150 名	日 A S E A N 科学技術イ ノベーション共同研究拠 点に関する国際シンポジ ウムを開催した。
2016 年 6 月 10 日	JASTIP Work Package 3 Kick-off Symposium Collaborative Bioresources and Biodiversity Studies for the ASEAN Region	ジャカル タ	100	熱帯生物資源・生物多様性 に関する国際シンポジウ ムを開催した。
2016 年 3 月 25 日	日本化学会第 96 春季 年会 特別企画「化学者 のための放射光ことは じめーXAFS 測定の 基礎と応用」	同志社大 学田辺キ ャンパス	2 0 0 人	日本化学会第 96 春季年会 で XAFS 測定の基礎と応 用について講義した。
2016 年 2 月 17 日	Workshop of Bioresources and Biodiversity Research in JASTIP & International Premeeting of Humanosphere Asia Research Node on Biomass Utilization	京都大学 宇治キャ ンパス	30 名	インドネシアから 8 名の 研究者を招聘し、熱帯生物 資源・生物多様性に関する ワークショップを開催し た。
2015 年 11 月 2 日	第 12 回 持続的生存圏 創成のためのエネルギー 循環シンポジウム ーマイクロ波高度利用 と先端分析化学ー 第 5 回 先進素材開発 解析システム(ADAM) シンポジウム ーマイクロ波高度利用 生存圏フラッグシップ 共同研究ー	京都大学 宇治キャ ンパス	50 名	マイクロ波高度利用と先 端分析化学に関するシン ポジウムを開催した。
2015 年 9 月 12 日	第二回 放射光分析を 用いたその場観察研究 の最前線	九州大学 春日キャ ンパス	40 名	
2015 年 7 月 3 日	第 289 回生存圏シンポ ジウム「マイクロ波化 学応用セミナー ー化 学・医学への電磁波応 用の展開ー」	京都大学 宇治キャ ンパス	45 名	電磁波エネルギー応用の 新展開として、CREST の 成果を含め、化学分野と木 質バイオマス分野の最新 研究を研究分担者と学外 3 名の講師が紹介した。日本 電磁波エネルギー応用学 会協賛

2015 年 3 月 29 日	日本化学会第 95 春季 年会特別企画,「中性 子が拓く化学の未来」 (公開)	日大船橋 キャンパ ス	80 名	先端機能性材料、触媒等の 構造解析の新しい手法と して認識されつつある中 性子線を使った各種分光 学測定について、中性子線 の化学利用に精通した研 究者を講師に招き、主に合 成化学者を対象に、中性子 線分光の基礎と最先端の 産業利用成果についての 講習会的シンポジウム
2015 年 3 月 29 日	日本化学会第 95 春季 年会特別企画,「化学 者のための放射光こと はじめ～放射光による 微小単結晶・粉末 X 線 構造解析の基礎と応 用」(公開)	日大船橋 キャンパ ス	9 5 人	先端機能性材料、触媒等の 構造解析に必須の手段で ある放射光 X 線を用いる 微小・粉末結晶解析につい て基礎および応用につい て国内の代表的な研究者 および SPring-8 スタッフ 7 名を招いてシンポジウ ムを行った。
2015 年 2 月 27-28 日	「放射光分光分析を用 いたその場観察研究の 最前線」(公開)	京都大学 宇治キャン パス	7 0 人	放射光分光による溶液 中・気相化学種の同定と構 造解析法について国内の 主要研究者および SP-8 関 係者を集めての公開研究 会
2015 年 2 月 23 日	Workshop of Lignocellulose Biotechnology	京都大学 宇治キャン パス	30 名	スウェーデン Chalmers 工 科大学から 4 名の研究者 を招聘し、バイオマス変換 に関する国際ワークショ ップを主催・開催した。
2015 年 2 月 14 日	京都大学経済研究所シ ンポジウム、地球資源 と 22 世紀に向けた豊 かさの形成	京都大学 吉田キャン パス	300 名	地球資源と 22 世紀に向け た豊かさの形成に寄与す るバイオマスの役割を紹 介し、パネリストとして議 論した。
2014 年 11 月 15 日	京都大学大学院 エネ ルギー科学研究科 公 開講座 (公開)	京都大学	50 名	「エネルギー科学の今 ー再生可能エネルギーと 省エネルギーを考えるー」 との副題が付せられた公 開講座において、大学の研 究室におけるバイオマス 研究がどのように行われ

				ているのかを本 CREST 研究の成果も交えて紹介した。
2014 年 11 月 15 日	京都大学大学院 エネルギー科学研究科 公開講座	京都大学	50 名	「エネルギー科学の今—再生可能エネルギーと省エネルギーを考える—」との副題が付せられた公開講座において、大学の研究室におけるバイオマス研究がどのように行われているのかを紹介した。
2014 年 10 月 20 日	第 267 回生存圏シンポジウム 第 11 回持続的生存圏創成のためのエネルギー循環シンポジウム —マイクロ波高度利用と先端分析化学—	京 都 大 学 宇 治 キ ャ ン パ ス	50 人	マイクロ波高度利用と先端分析化学に関する公開シンポジウムを開催した。
2014 年 8 月 7 日	宇治田原サマースクール「ゼリー（ゲル）の秘密」	宇治田原 小学校	50 名	宇治田原地域の小学生 50 名を集め、回収系触媒に用いているアミノ酸超分子ゲルについて基礎的な事柄や実験を交えた授業（3 時間）を行った
2014 年 8 月 3 日	宇治田原サマースクール「ゲル（ゼリー）の科学」（公開）	宇 治 田 原 小学校	20 名	宇治田原地域の中学生 15 名、小学生 5 名を集め、超分子触媒に用いているアミノ酸ゲルについて基礎的な事柄や実験を交えた授業（3 時間）を行った
2014 年 8 月 1 日	中国地域化学工学懇話会	帝人（株） 岩 国 事 業 所	60 人	帝人が幹事を務めた左記懇話会にて帝人のバイオマスポリマー開発における CREST での取り組みについて紹介
2014 年 7 月 26 日	京都大学化学研究所「高校生のための化学」	京 都 大 学 宇 治 キ ャ ン パ ス	1 2 0 人	全国の高校生を対象に持続可能な社会形成という観点から元素周期表や元素戦略について講演授業を行った。

2014 年 2 月 11 日	RISH Special seminar on biomass science	京都大学 宇治キャンパス	30 名	スウェーデン Chalmers 工科大学から 2 名の教授を招聘し、バイオマス科学に関する国際ワークショップを主催・開催した。
2013 年 11 月 18 日	第 238 回生存圏シンポジウム 第 10 回持続的生存圏創成のためのエネルギー循環シンポジウム－マイクロ波高度利用と先端分析化学－	京都大学 宇治キャンパス	52 名	マイクロ波高度利用と先端分析化学に関する公開シンポジウム。CREST の研究成果も講演した。
2013 年 8 月 7 日	宇治田原サマースクール「ゼリー（ゲル）の秘密」	宇治田原小学校	50 名	宇治田原地域の小学生 50 名を集め、回収系触媒に用いているアミノ酸超分子ゲルについて基礎的な事柄や実験を交えた授業（3 時間）を行った
2013 年 3 月 22 日	日本化学会第 94 春季年会特別企画、「化学者のための放射光ことはじめ～放射光小角 X 線散乱解析の基礎と応用～	名古屋大学	200 名	先端機能性材料、触媒等の構造解析に必須の手段である放射光 X 線を持ちいる小角 X 線散乱について基礎および応用について国内の代表的な研究者および SPring-8 スタッフ 7 名を招いてシンポジウムを行った。
2012 年 12 月 11-12 日	The 214th Symposium on Sustainable Humanosphere International Symposium on Sustainable Development and Human Security in Southeast Asia through Biorefinery and Low Cost House	京都大学 宇治キャンパス	80 名	バイオリファイナリーと持続的木質住宅の利用に関する国際会議を開催した。本シンポジウムには、バイオマス変換、バイオマス利用技術、木造建築研究者の他、バイオマス社会研究の研究者が国内外から参加した。バイオマス総合利用の研究とその意義も紹介した。
2012 年 11 月 13 日	第 217 回生存圏シンポジウム 第 9 回持続的生存圏創成のためのエネルギー循環シンポジウム－マイクロ波高度利用と先	京都大学 宇治キャンパス	51 名	マイクロ波高度利用と先端分析化学に関する公開シンポジウムを実施した。

	端分析化学ー			
2012 年 8 月 26 日	宇治田原サマースクール「ゼリー（ゲル）の秘密」	宇 治 田 原 小 学 校	50 名	宇治田原地域の小学生 50 名を集め、回収系触媒に用いているアミノ酸超分子ゲルについて基礎的な事柄や実験を交えた授業（3 時間）を行った
2012 年 6 月 22 日	京都大学宇治キャンパス 産学交流会	京 都 大 学 宇 治 キ ャ ン パ ス	50 名	京都府近辺の企業の研究者に対して、NMR 法を用いた木質バイオマスの研究に関して、本 CREST 研究の成果も交えて紹介した。
2012 年 3 月 25 日	単結晶 X 線構造解析の注意点～論文投稿前のチェック CIF の活用～	立 命 館 大 学 草 津 キ ャ ン パ ス	350 名	微小単結晶解析およびその周辺と論文投稿のために重要な CIF ファイルの作成について国内の代表的な研究者および SPring-8 スタッフを招いて講演会を行った。
2012 年 3 月 22 日	日本化学会第 93 春季年会特別企画、「化学者のための放射光ことはじめーXAFS および小角 X 線解析	立 命 館 大 学 草 津 キ ャ ン パ ス	200 名	均一系触媒や電池材料の精密分子構造解析のための XAFS の基礎および応用について国内の代表的な研究者および SPring-8 スタッフ 7 名を招いてシンポジウムを行った。

§ 8 最後に

植物体やその分離成分の構造を精密に解析し、マイクロ波反応により植物体から高分子合成に適したリグニンを高効率で分離して機能性高分子を合成することを目的とし、研究を行った。リグニンの化学資源化は、バイオマス利用の鍵となり、新しい変換法や新機能の開拓に向けた産学共同研究を実施した。多くの新しい知見や成果を得たが、大学中心の精密合成、精密構造解析や遺伝子工学的手法を使う基礎研究では、個別の課題に対して成果の積み上げができたと考えているが、得られた成果の融合には、時間が不足しており、研究を継続して包括的な体系化を進めたい。Kg スケールでリグニンを分解する産学連携の応用研究については、スケールアップや機能開発で、いくつもの困難があったが、担当者の努力で、新開発の装置による分解、精製法の開発、植物生育促進という当初想定していなかった成果につなげることができた。今後も基盤研究の積み上げと、スケールアップや精製法の開発などの産業化のための研究を、継続的に実施していくことが必要と考える。