

令和元年6月4日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00612

研究課題名(和文) 金属錯体中の未脱水和水との水素結合まで考慮した抽出試薬の設計とイオン認識評価

研究課題名(英文) Molecular design of extraction reagents and their ion discrimination property by considering undehydrated water molecules and their hydrogen bonds in metal complexes

研究代表者

大渡 啓介(OHTO, Keisuke)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号：70243996

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：希少金属資源の回収剤開発の新たな概念として、金属イオンに水和し、抽出試薬による抽出後も残存する“未脱水和水”に着目し、“未脱水和水”と配位子との水素結合による相互作用を利用した抽出能や分離能向上を目指した。トリプロピル-モノ酢酸型およびテトラ酢酸型カリックス[4]アレーン誘導体によるリチウムとナトリウムの充填に伴う各種スペクトルや水分量の実験から、トリプロピル-モノ酢酸型誘導体では“未脱水和水”分子を配位したまま抽出が起こることで、異常なリチウム選択性が発現することが分かった。また、リン酸基を有する新規三脚状分子や水酸基を有するジホスホン酸を合成し、未脱水和水の抽出への関与について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属資源に乏しく先端産業の盛んな日本にとって金属資源確保は重要であり、都市鉱山に関心が高まっているが、微量かつ数多くの金属資源があり、選択的に個々の金属を回収することは困難である。乾式や湿式の多くの技術が利用されているが容易ではない。本研究は湿式技術のうち、溶媒抽出試薬の新たな分子設計概念として、抽出された金属イオンに残る水分子と抽出試薬との水素結合に着目しており、この弱い相互作用を分子設計概念に組み込むことで、従来法では困難であった分離が見直される。本研究の結果によって見いだされた新たな分子設計の学術的意義によって、金属資源確保が容易になることは大きな社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：As new concept to prepare recovering reagents for critical metal resources, we have focused on “undehydrated water” molecules remaining on the extracted metal ion to improve extraction ability and separation efficiency by using hydrogen bonds between “undehydrated water” molecules and coordinating atoms of ligand. Various spectroscopic studies and measurement of water contents after the loading of lithium or sodium ion on tripropyl-monoacetic acid and tetraacetic acid derivatives of calix[4]arene were carried out. It was found that the lithium ion was loaded on tripropyl-monoacetic acid derivative with two “undehydrated water” molecules, consequently abnormal lithium selectivity over sodium with calix[4]arene derivative was observed. New tripodal reagents with phosphoric acid donor groups and a diphosphonic acid reagent with alcoholic hydroxyl group have been prepared to extract a series of rare earth ions to investigate the relation of “undehydrated water” molecules.

研究分野：分離工学

キーワード：レアメタル回収 分子設計 未脱水和水 カリックスアレーン誘導体 三脚状分子 ジホスホン酸

1. 研究開始当初の背景

(1) 希少金属資源は先端産業材料として不可欠であるが、希少性、分離の困難さに加えて資源自国主義の政治的問題も絡み、その確保は日本には容易ではない。使用済み家電製品を資源と見立てた、いわゆる都市鉱山からの金属資源確保は他国の資源や動向に影響を受けないため、産業・国家的に重要である。しかし、家電製品には多種多様な金属が微量ずつでしか含まれていないため、目的元素を選択的に回収する技術が求められている。溶媒抽出法は簡便で大量処理が可能な湿式精錬法の1つであり、金属分離に広く用いられている。溶媒抽出において金属選択性を支配する因子として媒体や溶媒の種類などが挙げられるが、最も左右するのは溶媒抽出試薬の性質である。しかし、上述のように多種の金属が極微量含まれている系においては、酷似した性質を有する金属群もあり、従来の抽出試薬では個別分離できない系も多数報告されている。

(2) 本研究で用いるカリックス[4]アレーンは大環状ホスト化合物であり、環状構造に基づき様々な抽出効果が発現する。(図1参照)本研究ではこれらのうち太枠の4つの構造効果を駆使して従来の試薬の金属イオン選択性を凌駕する試薬の開発を行ってきた。

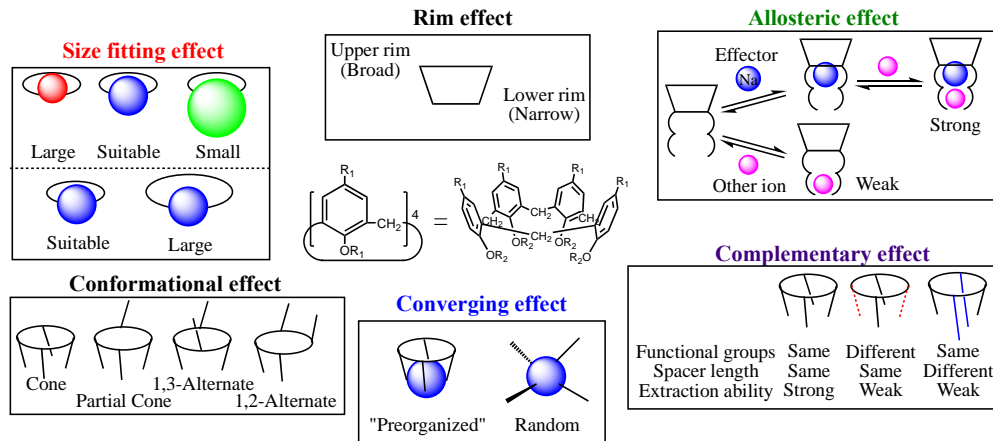


図1 カリックス[4]アレーン誘導体による金属抽出の際に観られる様々な構造効果

2. 研究の目的

(1) ①で述べた構造効果は金属カチオンには有効であるが、高濃度塩酸系における貴金属アニオンには効果が発現しにくい。このようなアニオン認識の概念の中で、エジンバラ大学の Tasker らのグループや産総研の成田らのグループは貴金属イオンに配位した塩化物イオンと配位子の2級アミド水素が水素結合により結合していることを見出した。カチオンと配位原子の結合はイオン-双極子の相互作用であり、これら水素結合よりも強い。申請者らの合成した試薬は、従来の試薬よりも極めて高い抽出能力を有するが分離能力は乏しいため、より弱い相互作用を利用することは望ましい。

(2) 研究代表者は最近の研究でカリックス[4]アレーントリプロピルモノ酢酸誘導体を用いることで、アルカリ金属イオンのうち最小の Li⁺を選択的に抽出することを見出した。カリックス[4]アレーンは Na⁺を鑄型金属として合成されるため、本来はアルカリ金属イオンのうち Na⁺に選択性を示すはずであり、事実、その誘導体のほとんどは Na⁺選択性を示す。さらに、それ以前の研究でカリックス[4]アレーンの水酸基にプロピル基と酢酸基を交互に配置したものは、金属イオン単独系での抽出において、Li⁺とは 2:1、Na⁺とは 3:2、K⁺とは 1:1 (試薬:金属イオン)、金属イオン混合系では 1:1:1 の錯体 (試薬:Na⁺:Li⁺) を形成する。

これらの結果から、当初、研究代表者は金属イオンの配位数が配位子からの配座数で満たされないために残った水分子とプロピル基の親水-疎水反発により、より小さな Li⁺にサイズ認識効果がより発現し、選択性が観られたと考えていた。しかし、図2に示す最近の Li⁺と Na⁺を充填した際のトリプロピルモノ酢酸型カリックス[4]アレーン誘導体の ¹H-NMR スペクトルの芳香族プロトンピークを比較した研究結果に基づき、この予想が間違っているのではないかと、という推論に至っている。図3に示すように「脱水和されずに残った水分子とカリックス[4]アレーンのフェノキシ酸素原子との水素結合が保われている」と予想した。そこで、本研究では、トリプロピルモノ酢酸誘導体とアルカリ金属イオンとの錯体の結晶構造を調べると共に、現在の推論が正しければ、プロピル基以外の置換基による水素結合の影響を検討すべく、さまざまな試薬を新たに合成し、抽出について検討することを目的とする。さらに、アルカリ金属イオン充填前後の ¹H-NMR 分光法やカルフィッシャー水分量試験を行って、結晶構造も明らかとする。以上により、推論について結論が得られる。正しくない結論が得られたとしても、従来の予想と異なった Li 選択性が観られているため、この検討により一定の結論が得られると考えられる。

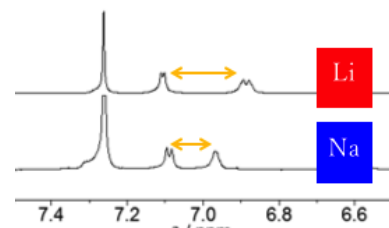


図2 Li⁺と Na⁺を充填した際のトリプロピルモノ酢酸型カリックス[4]アレーン誘導体の ¹H-NMR スペクトルの芳香族プロトンピーク

3. 研究の方法

(1) 図4に示すカリックス[4]アレーントリアルキルモノ酢酸誘導体およびテトラ酢酸誘導体を合成し、これら試薬によるアルカリ金属イオンの試薬への充填実験を行い、アルカリ金属充填前後における配位子側と金属イオン側の両方について、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^7\text{Li-NMR}$ や IR スペクトルなどのスペクトル分析やカルフィッシャー水分測定により未脱水和水に関する情報を得て、特にリチウムに残った水和水分子とカリックス[4]アレーンのフェノキシ酸素原子との水素結合の有無について検証する。

(2) 有機リン酸化合物を合成し、3価希土類金属イオンの抽出挙動を検討し、水分子の関与を検証した。

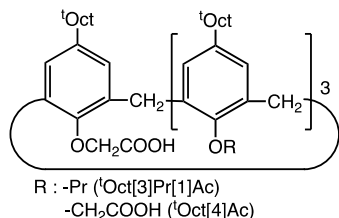


図4 カリックス[4]アレーン誘導体の構造

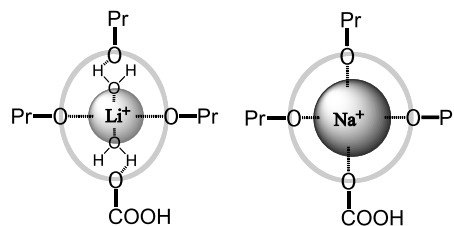


図3 トリプロピルモノ酢酸誘導体とリチウムイオンとの錯体構造予想図

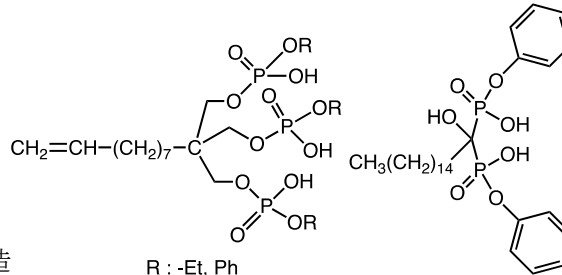


図5 有機リン酸系抽出試薬の構造

4. 研究成果

(1) トリプロピルモノ酢酸型カリックス[4]アレーンによるリチウムとナトリウムの充填率変化に伴う IR スペクトルの比較を行った。12-クラウン-4 は配位酸素原子によってリチウムイオンと高い相互作用を示すことが知られている。フリーのリチウムイオンのピークが一致していることは明らかであるが、リチウムイオンと錯形成した 12-クラウン-4 とトリプロピルモノ酢酸型カリックス[4]アレーンもピークが一致していることから、総意は観られなかった。

テトラ酢酸型誘導体を用いると、アロステリック効果によって 5 mM の試薬に対して 0.1 M のナトリウムイオンを充填させる場合には 2 個のナトリウムイオンが同時に取り込まれることが明らかとなっているが、リチウムイオンも同時に 2 個取り込まれることが新たに分かった。そこで、pH を変化させた場合に $^7\text{Li-NMR}$ スペクトルがどのように変化するのか、またトリプロピルモノ酢酸型誘導体を用いた場合との比較を行った。テトラ酢酸型誘導体では平衡 pH=4.79 でリチウムイオンの充填率が 100% の場合には 0.54ppm に 1 本のピークしか観られず、また平衡 pH=6.87 で充填率が 200% を越えた場合には 0.31ppm, 0.54ppm, および 1.42ppm に 3 本のピークが観察されたことから充填に伴ってピークが現れることが分かった。100% の場合に 1 本のピークしか観られなかったため、ナトリウムイオンの充填と異なり、アロステリック効果が弱いことが分かった。また、平衡 pH を 6.87 から 11.88 に上げて 3 つのピーク位置に変化がなかったことから、NMR の測定タイムスケールに対して錯体の動きが十分に遅いことが分かった。これに対して、トリプロピルモノ酢酸型誘導体を用いた場合ではリチウムイオンの充填が始まる pH=4.33 付近で 0.42ppm 付近に 1 本のピークが観察され、pH を 6.58, 7.65, 7.76, 11.91 と変化させた場合に 0.61ppm, 0.73ppm, 0.74ppm, 0.74ppm とピークがシフトし、0.74ppm に収束することが分かった。また、ピークはブロードの状態からシャープな状態へと変化することも分かった。テトラ酢酸型誘導体と異なり、トリプロピルモノ酢酸型誘導体ではピークのシフトが観られることから、錯体の動きが速いことが分かった。トリプロピルモノ酢酸型誘導体ではイオン交換できるのが酢酸基 1 つであり、複数の同一官能基による相補性の効果がないにもかかわらず錯体の動きが速いことから、酢酸基はもとよりリチウムへの配位に関わるフェノキシ酸素原子の配位も強固ではなく緩やかなものであることが分かる。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルはリチウムイオンの充填後にも大きくひずんだままであることやそれにもかかわらず錯体のひずみがかかなり緩和されるナトリウムイオンに対してよりも選択性が高いことなどを併せて考えると、錯形成後にもリチウムイオンに残った“未脱水和水”が関与していることが示唆された。

次に IR スペクトルについて検証した。図6にリチウムやナトリウムを充填したトリプロピルモノ酢酸型誘導体の IR スペクトルを示す。上述の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの結果から、予想した“未脱水和水”の関与が指示されたことから、この“未脱水和水”とエーテル酸素原子との関与に着目するため、1,000~1,100 cm^{-1} 付近のピークに着目した。両イオンとも充填に伴って Ph-O-CH_2 に反映されるピークが低波数側にシフトを起こすことが確認された。しかし、ナトリウム充填では新たに生じるピークに分裂が観られないのに対し、リチウムでは明らかに 2 つに分裂する結果が得られた。トリプロピルモノ酢酸型は対称性が悪いためにピークの乱れは理解できるが、このようにイオンの違いで明らかな相違がある。ナトリウムの場合には多少ブロードではあるが 1 つのピークであることから、4 つのフェノキシ酸素原子はほぼ等価であるのに対し、リチウムでは 2 つのピークが生じたことから、フェノキシ酸素原子が 2 つの異なる環境下に置かれていることが分かる。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの結果からもリチウム充填後には芳香族プロトンのピークが 2 つに別れて観られることと併せると、“未脱水和水”との水素結合を介した錯形成が示唆される。

カールフィッシャー水分測定による直接測定も行った。表1に両抽出試薬へのリチウムとナトリウムイオンの充填に伴う水分量変化と充填された金属イオン量と金属イオンに付随している水分量との量論関係を示す。

両試薬ともナトリウムとリチウムイオンの充填で大きな相違が観られた。1:1の試薬とイオンの化学量論では、トリプロピルモノ酢酸型は1つの酢酸基と4つのフェノキシ酸素の5つの配座を提供し、テトラ酢酸型誘導体では4つの酢酸基と4つのフェノキシ酸素の8つの配座を提供する。リチウムイオンの第1水和圏での6配位構造を考えると、ナトリウムイオンに対して不足する1分子分の水がナトリウムイオンに付随して抽出される結果はリーズナブルであり、またリチウムに対してはさらに余分に2分子の水が抽出される結果となった。

これは、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^7\text{Li-NMR}$ 、およびIRスペクトルの結果と併せて考えると、リチウムイオンに残った“未脱水和水”2分子の水素原子とフェノキシ酸素原子とが水素結合により安定化され、6配位に欠乏する1つの酸素原子分を残り水分子が配位することで満たすと考えられる。テトラ酢酸型誘導体の場合にはより複雑であり、化学量論が2:1(試薬:ナトリウム)であった。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの結果に基づき、第1イオンは1つの酢酸基と3つのカルボニル酸素原子、さらに4つのフェノキシ酸素によって取り囲まれる8配位として抽出されると考えられる。第2イオンは1つの酢酸基と1つのカルボニル酸素原子に2つの水分子(“未脱水和水”ではなく通常の配位水として)が配位して4配位構造を取っていると考えられる。結果として、2つのナトリウムイオンに対して2分子の水が抽出されるため、充填されるナトリウムと付随する水の量論比は1:1となる。

リチウムイオンの場合には第1イオンはトリプロピルモノ酢酸型と同様に、2分子の“未脱水和水”がフェノキシ酸素原子と水素結合を形成し、また1つの酢酸基、2つのフェノキシ酸素原子、3つのカルボニル酸素原子が関与していると考えられる。第2イオンは1つの酢酸基、1つのカルボニル酸素原子ならびに通常の水和水が複数結合していると考えられる。第1イオンで水分子2つを付随し、充填されるナトリウムと付随する水の量論比は1:7となっていることから、第2イオンに付随する水分子は12分子分であるということになり、明確な説明は困難であるが、第2水和圏の水分子も抽出されているのではないかと考えられる。図7に模式図を示す。

(2) 図4に示した有機リン酸化合物を合成した。合成スキームを図8

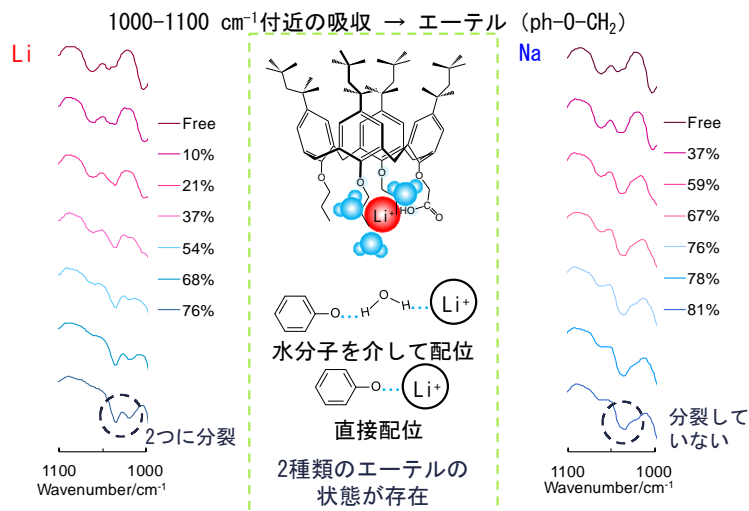


図6 両イオンを充填したトリプロピルモノ酢酸のIRスペクトル

表1 両抽出試薬へのリチウムとナトリウムイオンの充填に伴う水分量変化と充填された金属イオンと付随する水分子の量論関係
有機相中の水分増加量

抽出試薬濃度	水相	%Loading	充填された金属濃度	有機相中の水分濃度	M ⁺ :H ₂ O
モノ酢酸誘導体	Li	91%	4.55 mM	15.5 mM	1:3
テトラ酢酸誘導体	Li	100%	5.02 mM	34.0 mM	1:7
モノ酢酸誘導体	Na	60%	3.02 mM	2.91 mM	1:1
テトラ酢酸誘導体	Na	114%	5.70 mM	4.70 mM	1:1

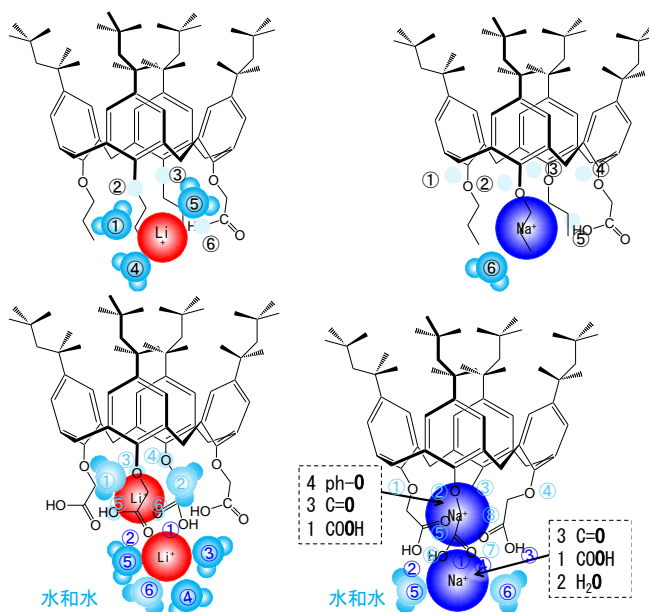


図7 両試薬へのリチウムやナトリウムの充填に伴う水分子の付随

に示す。3価希土類金属イオンの抽出挙動について検討し、水分子の関与について検証した。図9に示す半抽出 pH とイオン半径の逆数の関係から、リン酸型三脚状分子 (3PnA) もジホスホン酸型分子 (BPhPH16) でも市販抽出試薬である D2EHPA よりも希土類金属イオンに対する抽出性は極めて高いことがわかった。両分子とも希土類金属の抽出への水分子の明確な関与についての証拠が得られなかったが、ジホスホン酸分子はリン酸型三脚状分子やカリックス[4]アレーンテトラ酢酸誘導体よりも抽出性能が高いことから、この分子は単に2座のキレート配位子ではなく三脚状分子様に機能すると考えれば、アルコール性水酸基の酸素原子の配位も考えられ、この配位によって残っている水和水が脱水とされることで、この分子の抽出性能が極めて高くなった可能性がある。

以上のように、一連の結果から“未脱水水”に関する様々な知見が得られ、弱い相互作用を利用する金属分離のための分子設計の今後の展開に大きな指針を与えた。

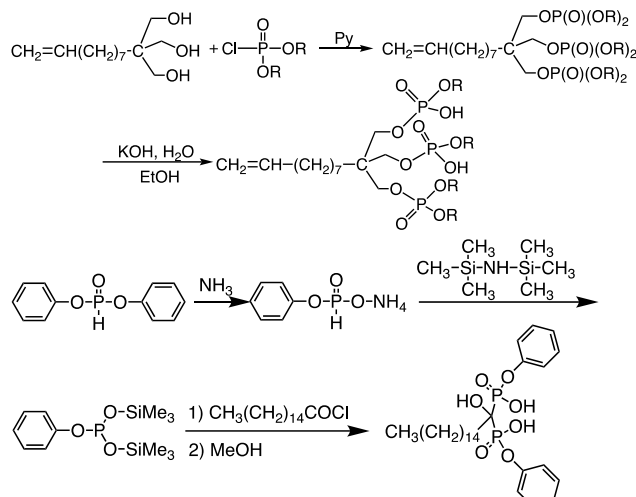


図8 リン酸系抽出試薬の合成スキーム

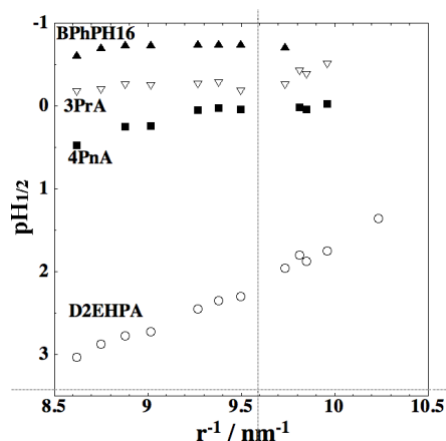


図9 さまざまな抽出試薬による希土類金属抽出の半抽出 pH とイオン半径の逆数の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計11件)

- ① K. Ohto, M. Yamamoto, S. Morisada, H. Kawakita, Extremely high extraction ability of bisphosphonic acid type extraction reagent to a series of rare earth metal ions, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, on line DOI: 10.1007/s10847-019-00927-5 (査読有)
- ② 大渡啓介, カリックスアレーン誘導体による金属イオンの抽出分離挙動に及ぼすさまざまな構造効果に関する研究, *日本イオン交換学会誌*, 30(2), 印刷中 (査読有)
- ③ Yoga Priastomo, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto*, *Jumina*, Synthesis of macrocyclic polyphenol resin by methylene crosslinked calix[4]arene (MC-[4]H) for the adsorption of palladium and platinum ions, *New J. Chem.*, in press (DOI 10.1039/C9NJ00435A) (査読有)
- ④ Y. S. Kurniawan, R. R. Sathuluri, K. Ohto, W. Iwasaki, H. Kawakita, S. Morisada, M. Miyazaki, *Jumina*, A rapid and efficient lithium-ion recovery from seawater with tripropylmonoacetic acid calix[4]arene derivative employing droplet-based microreactor system, *Sep. Pur. Technol.*, 211, 925-934 (2019). (査読有)
- ⑤ Y. S. Kurniawan, R. R. Sathuluri, W. Iwasaki, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto*, M. Miyazaki, *Jumina*, Microfluidic reactor for Pb(II) ion extraction and removal with amide derivative of calix[4]arene supported by spectroscopic studies, *Microchem. J.*, 142, 377-384 (2018). (査読有)
- ⑥ J.-Y. Kim, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Comparison of interfacial behavior and silver extraction kinetics with various types calix[4]arene derivatives at heterogeneous liquid-liquid interfaces, *J. Chromatogr. A*, 1558, 107-114 (2018). (査読有)
- ⑦ K. Ohto, T. Yoshinaga, H. Furugou, S. Morisada, H. Kawakita, K. Inoue, Silver Extraction with Sulfide Type Trident Compounds, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, 25(2), 71-78 (2018). (査読有)
- ⑧ K. Ohto, H. Murashima, S. Morisada, H. Kawakita, M. Wenzel, J. J. Weigand, K. Gloe, Extractive Separation of Trivalent Rare Earths Metal Ions with Phenylphosphoric Acid Type of Trident Molecule for Rare Metal Recovery, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* 23(1), 36-41 (2018). (査読有)
- ⑨ K. Ohto, H. Murashima, H. Murakami, S. Morisada, H. Kawakita, M. Wenzel, J. J. Weigand, K. Gloe, New Trident Molecule with Phosphoric Acid Functionality for Trivalent Rare

Earth Extraction, Indones. J. Chem., 17(3), 491-499 (2018). (査読有)

- ⑩ K. Ohto, H. Furugou, T. Yoshinaga, S. Morisada, H. Kawakita, K. Inoue, Precious Metal Extraction with Thiol and Dithioether Derivatives of Trident Molecule, Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 24(2), 77-88 (2017). (査読有)
- ⑪ J.-Y. Kim, Y. Priastomo, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Y. Kim, Synthesis of a novel dibenzylamide derivative of p-tert-octylcalix[4]arene and its extraction properties towards noble metal ions, Aust. J. Chem., 70, 450-455 (2017). (査読有)

[学会発表] (計 12 件)

- ① サタデーカレッジ, ~佐賀大学内シーズを活用したビジネスマッチングを学ぼう!!~, 2019/2/23, アイスクエア佐賀, 大渡啓介, レアメタル分離回収剤開発と回収技術について
- ② The 9th Liaoning University- Saga University Joint Seminar, 2018/12/11, Liaoning University, K. Ohto, Various structural effects of calix[4]arene derivatives for metal extraction
- ③ 第 37 回溶媒抽出討論会, 2018/11/26, 京都大学, 大渡啓介, 黒岩春乃, 森貞真太郎, 川喜田英孝, カリックスアレーン誘導体によるアルカリ金属の抽出に及ぼす未脱水和水の効果
- ④ 第 36 回環境資源工学会シンポジウム: レアメタル等湿式分離精製技術の最前線, 2018/10/19, 東京, 大渡啓介, アミド化合物による貴金属類の湿式精錬分離
- ⑤ イノベーション・ジャパン 2018-大学見本市, 2018/8/30-31, 東京, 大渡啓介, 各種レアメタル分離剤の開発
- ⑥ The 30th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2017), 2017/12/2, KAIST, H. Kuroiwa, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Elucidation for role of undehydrated water molecules on alkali metal extraction for new molecular design
- ⑦ 8th International Conference on Materials Engineering for Resources, 2017/10/27, Akita, K. Ohto, H. Murakami, S. Morisada, H. Kawakita, K. Gloe, J. Weigand, Extractive separation of rare earth metals with trident phosphonic acid derivatives
- ⑧ International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry, 2017/9/7, Napoli, Italy, K. Ohto, Size-discriminative allosteric extraction of alkali metals with propyl-acetic acid crossed type calix[4]arene
- ⑨ 第 3 回貴金属抽出分離研究会, 2017/1/30, 東北大学, 大渡啓介, 金属分離剤の分子設計のための構造効果と弱い相互作用に対する理解と応用
- ⑩ 第 33 回九州分析化学若手の会夏季セミナー, 2016/7/29, 日田, 黒岩春乃, 森貞真太郎, 川喜田英孝, 大渡啓介, カリックス[4]アレーン誘導体を用いたアルカリ金属抽出における構造解析
- ⑪ 第 53 回化学関連支部合同大会, 2016/7/2, 北九州, 黒岩春乃, 森貞真太郎, 川喜田英孝, 大渡啓介, カリックス[4]アレーンモノホスホン酸誘導体によるアルカリ金属抽出挙動の検討
- ⑫ Rare Earths 2016 in Sapporo, 2016/6/7, 北海道大学, K. Ohto, H. Murakami, H. Murashima, S. Morisada, H. Kawakita, J. Weigand, K. Gloe, Solvent extraction of trivalent rare earths with acidic organophosphorus trident molecules

[図書] (計 1 件)

- ① K. Ohto, Y. Ueda, R. R. Sathuluri, H. Kawakita, S. Morisada, K. Inoue, Chapter 9 Silver Extraction and Recovery with Macrocyclic and Tripodal Compounds, Silver, Recovery from Assorted Spent Sources: Toxicology of Silver Ion, World Scientific Net, NY, 275-301 (2018).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件) なし
- 取得状況 (計 0 件) なし

[その他]

- ① ホームページ <http://chemeng.chem.saga-u.ac.jp/index.html>
- ② 国際共同研究 (ドイツ・ドレスデン工科大学、インドネシア・ガジャマダ大学)

6. 研究組織

- (1) 研究分担者 なし
- (2) 研究協力者

研究協力者氏名: 黒岩 春乃

ローマ字氏名: (KUROIWA, Haruno)

研究協力者氏名: 村上浩

ローマ字氏名: (MURAKAMI, Hiroshi)

研究協力者氏名: 山本真士

ローマ字氏名: (YAMAMOTO, Masashi)