

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03908

研究課題名(和文) および 二重芳香族性および二重非局在系の創製と展開

研究課題名(英文) Creation and Development of (sigma + pi) Double Aromatic and Double Delocalized Systems

研究代表者

斎藤 雅一 (Saito, Masaichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：80291293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,600,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者は既に独自の視点からベンゼン環の周縁部に芳香族部位が広がる および 二重芳香族化合物を報告している。今回、この化学の一般化を目指し、様々なベンゼン環周縁部に様々な重原子を有する新しい二重芳香族化合物を合成した。また、この芳香族部位と芳香族部位が同一平面上に位置する分子を設計・合成し、その非局在系と非局在系が相互作用していることを明らかにした。ベンゼン環周縁部に重カルコゲン原子を配置すると、その非結合性相互作用が化合物の物性を支配することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい非局在電子系の創製は、化学の発展に欠くことのできない基本的なかつ重要な研究課題である。今回、極めて研究例が限られている および 二重芳香族性の概念が一般化できることを示唆する結果を得た。また、および 混合非局在系という新しい非局在電子系の創出にも成功した。これらの成果は、化学の教科書に新しいページを加えるという学術的に大変意義深いものである。このような新しい非局在電子系は将来物性科学に貢献する可能性があり、社会的に意義深い技術創出のための基礎概念になると期待される。

研究成果の概要(英文)：The authors have already reported on an originally designed (sigma+pi)-double aromatic compound that has a sigma-aromatic moiety on the periphery of a benzene platform. In this study, to generalize the concept of (sigma+pi)-double aromaticity, we have synthesized a variety of (sigma+pi)-double aromatic compounds that bear heavy atoms on the periphery of a central benzene ring. We have newly designed and synthesized compounds bearing (sigma+pi)-mixed conjugation systems, where a sigma-delocalized system can interact with a coplanar pi-delocalized system. We have found that non-bonded interactions between heavy chalcogen atoms on the periphery of a benzene ring can regulate properties of the compounds.

研究分野：典型元素化学

キーワード：二重芳香族性 及び 混合非局在系 セレン ベンゼン環周縁部

1. 研究開始当初の背景

19世紀にベンゼンが発見され、その特異な構造や反応性が明らかにされて以来、今日では、「芳香族性」という、ベンゼン環を有する化合物の特異な性質を説明する概念が確立されている。芳香族性とは、いうまでもなく π 軌道に収容された電子の非局在化により発現するものであり、いわば、 π 芳香族性である。現在、 $(4n+2)$ 個の π 電子からなる環状化合物には芳香族性が発現すると考えられている (Hückel 則)。一方、軌道には対称性に応じて様々な種類があるので、 π 軌道以外の軌道からなる芳香族性が存在すれば、これと π 芳香族性を組み合わせることにより、 π 軌道のみでは実現しない芳香族性および新たな非局在電子系の構築が可能になる。このような非局在系は、物性科学の新しい基礎学理を生むと期待される。しかし、 σ および π 二重芳香族性を有する分子の研究例はあるものの、凝縮相で安定な分子の研究は報告されていない。

この問題の答えに最も近づいた研究はヘキサヨードベンゼンジカチオン ($C_6I_6^{2+}$) の合成研究である (Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988) (図1)。ベンゼン骨格をプラットホームに用いて6つのヨウ素原子を近接させることにより、孤立電子対同士の相互作用が可能になっている。その後の理論計算により、このジカチオンはベンゼン環に由来する 6π 芳香族性のみならず、 10σ 芳香族性も併せもつ分子であると結論付けられた (Ciofini, *Chem. Phys. Lett.*, 2007; Fowler, *Tetrahedron Lett.*, 2008)。しかし、最近、合成された分子はジカチオンではなく、カチオンラジカルである可能性が高いという報告がされた (Seppelt, *Chem. Eur. J.*, 2012) (図1)。従って、 σ および π 二重芳香族性を有する分子の本質は未知のままである。このような問題が起こるのは、ヘキサヨードベンゼンジカチオンの分子構造が実験的に明らかになっていないからにほかならない。

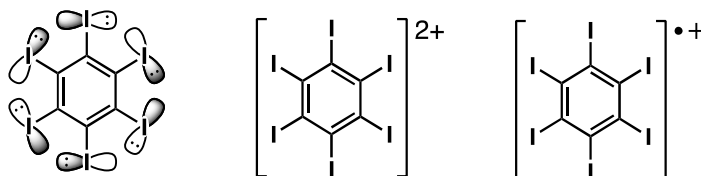


図1 ヘキサヨードベンゼンの σ 電子の相互作用とそのジカチオンおよびカチオンラジカル。

研究代表者は、 σ および π 二重芳香族性を有する分子の性質を明らかにするためには、室温で安定な化合物を合成し、その分子構造を X 線構造解析や分光化学的手法で明らかにすることが必要であると考えた。そこで、そのような分子の候補として、6つのセレン原子官能基で置換されたヘキサセラニルベンゼン (Saito, *J. Sulfur Chem.*, 2009) のジカチオンを設計し、理論計算によって、この分子が σ および π 二重芳香族性を有することを予測した (Morokuma, Saito, *J. Org. Chem.*, 2014) (図2)。そしてごく最近、このジカチオンを合成・単離し、X線構造解析によりその分子構造を初めて明らかにした (図2)。分光化学的な性質や詳細な理論計算も併せ、この分子が室温で安定な初めての σ および π 二重芳香族化合物であることを明らかにした。この成果は、 σ および π 二重芳香族性とは何か、の問いに答えるために必要な分子の設計指針を示している。また、注目すべきこととして、この系では、 π 芳香族性を発現する軌道と σ 芳香族性を発現する軌道が直交している。そこで、この二つの非局在系を同一平面上で構築することができれば、 σ および π 非局在系の両方が関与した特異な非局在電子系が創製される。炭素-炭素二重結合に代表されるように、 σ および π 軌道は一般的に直交して相互作用しないが、本研究で扱う σ および π 混合非局在電子系では相互作用が可能になる。この新しい非局在電子系にはどんな性質が秘められているのか、という問いも生まれる。

二重芳香族化合物の合成

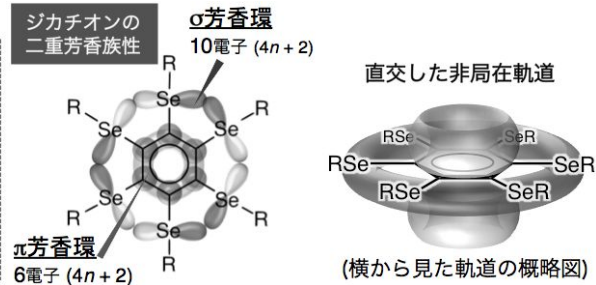
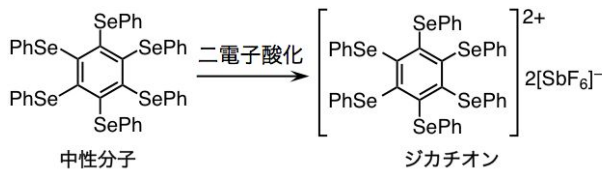


図2 ヘキサセラニルベンゼンジカチオンの合成（左）と二重芳香族性をもたらす軌道（右）。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者が見いだした分子設計指針に基づいて、様々なタイプの σ および π 軌道からなる二重芳香族性および混合非局在電子系を創製し、その性質を π 軌道のみからなる非局在系と比較しながら明らかにすることにより、「 σ および π 軌道からなる二重芳香族性および混合非局在電子系とは何か」の問いに答えることを目的とする（図3）。この問いに答える方法として、1) 適切な分子設計のもと、 σ および π 二重芳香族系および混合非局在系を有すると考えられる分子を合成し、その構造を明らかにする、2) σ および π 軌道の相互作用に由来する様々な物性を明らかにする、の二本立てで研究する。

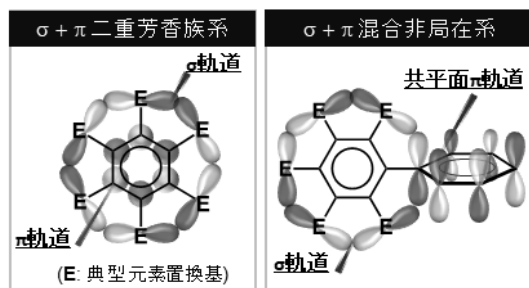


図3 σ および π 軌道からなる二重芳香族系（左）と共平面上にある系（右）。

3. 研究の方法

セレン以外の異なる原子を適切な位置に有するベンゼン類縁体を設計し、そのジカチオンの σ および π 二重芳香族性を実験および理論の両面から探索する。プラットホームをベンゼンよりも大きなナフタレンに換え、生じる性質の変化を探索する。新たな非局在電子系として σ および π 混合非局在電子系化合物を設計・合成し、その構造や物性を探索する。

4. 研究成果

(1) テルルおよびヨウ素を 1,4 位に有するジカチオンの合成とその二重芳香族性の吟味

研究代表者が独自に開発したヘキサセラニルベンゼンの選択的ジリチオ化 (Saito, *Chem. Asian J.*, 2017) 用いて 1,4 位にテルルおよびヨウ素を有する化合物を合成した (図4)。その後、これらをニトロソニウム塩で二電子酸化し、ジカチオンの合成に成功した。予備的な X 線構造解析によって得られた分子構造を基に量子化学計算を行ったところ、ヘキサセラニルベンゼンジカチオンの場合にみられたことと同様に、中心のベンゼン環による π 芳香族性に加え、その周縁部に位置する重原子からなる σ 芳香族性が発現していることがわかった。つまり、異なる原子を有しても、ベンゼン環周縁部の σ 芳香族性が発現することを明らかにした。また、このジカチオンの基底状態は一重項であることが示唆された。しかし、ESR スペクトルにおいてシグナルが観測されていることから、このジカチオンの基底状態の電子状態については、今後の課題である。

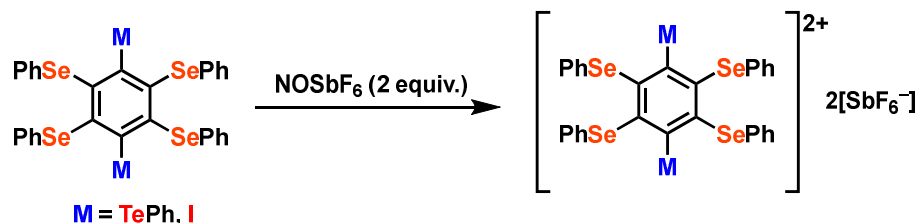


図4 テルルおよびヨウ素を有する二重芳香族化合物の合成。

一方、溶液中での NMR を測定するべく、溶解度の高いジカチオンを合成したところ、1,4-ジテルルの系において予期せぬ異性化反応を観測した(図5)。この異性化反応はセレン六置換のジカチオンにはみられない特異なものであり、テルル原子官能基の導入の影響によるものと考えられる。そこでこの機構を明らかにするため量子化学計算を行った。分子内で起こる異性化の反応経路を見つけることはできたが、分子間反応である可能性を排除するまでには至らなかった。

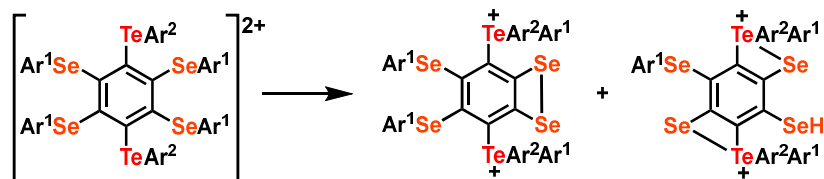


図5 1,4-ジテルルジカチオンの予想外の異性化反応。

(2) カルコゲン原子間の非結合性相互作用による物性の変化

本研究を遂行している過程で、ベンゼン環周縁部のセレン原子間の相互作用に興味をもった。様々なセレン多置換ベンゼンを合成し、そのサイクリックボルタンメトリー測定をしたところ、隣接するセレン原子の数が増えるごとに HOMO のエネルギー準位が上昇することを見いだした。また 1,2,3,4-四置換体以上になると、その HOMO はセレン原子上の孤立電子対が反結合性の相互作用をした σ 対称性軌道 (σ 非局在系) であることを見いだした(図6)。非結合原子間に生じる相互作用が化合物の物性を支配することを系統的に明らかにしたこの成果は、結合を必要としない物性の発現機構を提示したという観点で意義深い。

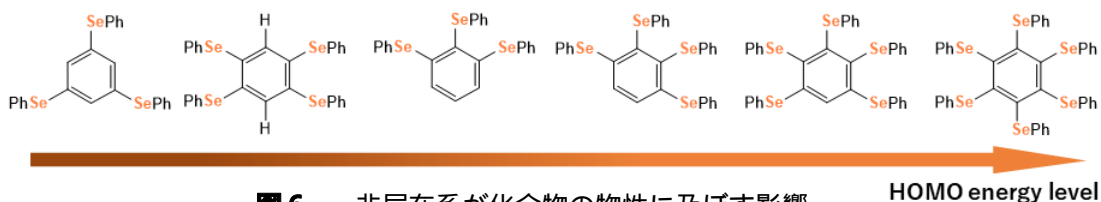


図6 σ 非局在系が化合物の物性に及ぼす影響。

一方、ベンゼン環周縁部に六つのテルル原子官能基を有する化合物の合成にも初めて成功した(図7)。その電子状態を調べるべく、量子化学計算を行ったところ、セレンの系の場合と同様に、その HOMO はテルル原子上の孤立電子対が反結合性の相互作用をした σ 対称性軌道 (σ 非局在系) であることを見いだした。サイクリックボルタンメトリー測定をしたところ、セレン六置換体よりも HOMO の準位が高いことが明らかになった。これはセレンよりも大きなテルル原子が導入された効果を如実に表している。

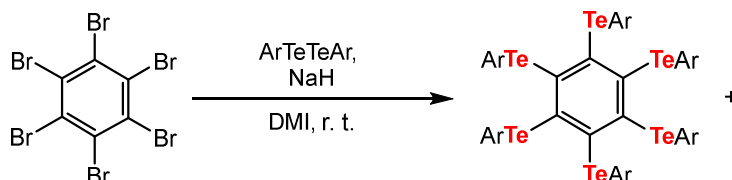


図7 テルル六置換ベンゼンの初めての合成。

(3) プラットホームをベンゼンから多環芳香族化合物へと拡張する試み

これまで 非局在系を構築するためのプラットホームとしてベンゼンを用いてきたが、これをナフタレンに拡張することで 芳香族系を拡張できると考えた。そこでナフタレンの周縁部に硫黄およびセレン原子官能基を有する化合物を合成し、その酸化反応を検討した(図8)。得られたジカチオンの分子構造を調べたところ、カルコゲン原子に応じて構造が変化することを示唆する結果を得た。

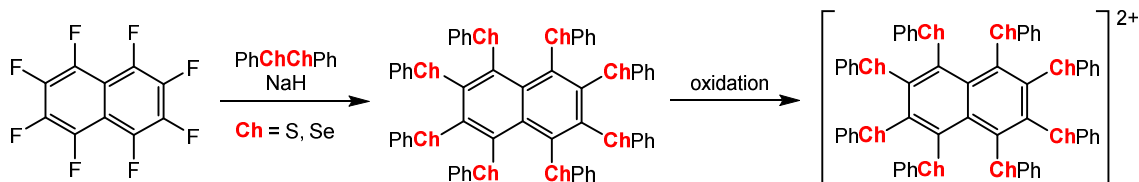


図8 ナフタレンをプラットホームとした σ 非局在系の創製とその酸化。

(4) σ および π 混合非局在系の創製

研究代表者が見いだしたベンゼン環周縁部に広がる 非局在系は、ベンゼン環上の 非局在系と直交した方位に広がっている。そこで、そもそも直交する 非局在系の片方にこの 非局在系を配置すれば、 非局在系と 非局在系が効果的に相互作用すると考えた。非局在系が直交するプラットホームとして、ビフェニルおよび *p*-テルフェニルを選定した。既知化合物であるポリフッ素化体をセレン化して目的のビフェニルおよび *p*-テルフェニル誘導体を合成した(図9)。そのサイクリックボルタンメトリー測定をしたところ、 非局在系と 非局在系の相互作用が観測された。例えば、1,2,3,4,5-ペンタセラニルベンゼンの HOMO に比べ、1,2,3,4,5-ペンタセラニル-6-フェニルベンゼンの HOMO の方が上位であることが明らかになった。これは 非局在系と 非局在系の占有軌道の相互作用により HOMO が上昇したことを示唆している。このことは量子化学計算によっても支持された。これは σ および π 混合非局在系という新しい非局在電子系の誕生を意味している。この効果を単分子電気伝導度の測定により見いだせるかどうかを試みてみた。

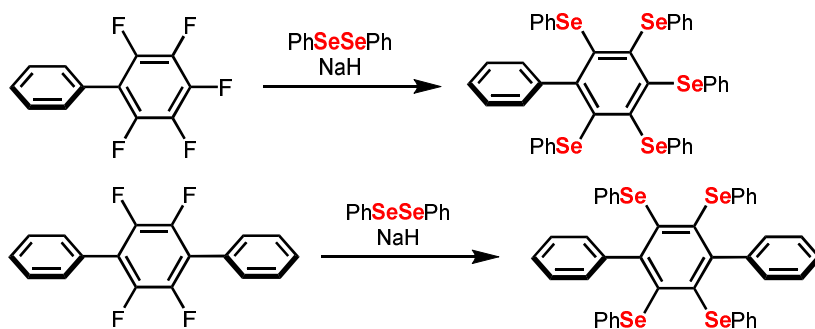


図9 σ および π 混合非局在系の創製。

(5) 研究のまとめと今後の展望

当初目標にしていた σ および π 二重芳香族化合物の合成に成功し、異なる原子の組み合わせでも二重芳香族性が発現することを見いだした。また、原子の種類によって化合物の安定性が変わり、予想外の新しい異性化反応も見いだした。結合を有さないカルコゲン原子間での相互作用が分子の性質を支配するほど高エネルギーに位置していることを明らかにし、重原子であればあるほどその効果が大きいことを見いだした。研究代表者独自の σ 非局在系の拡張および σ および π 混合非局在系の創製にも成功した。今後、見いだした予想外の発見に着想を得た研究も含め、新しい非局在電子系ならではの物性を探索するなど、新しい発展が期待できる。また、導入するカルコゲン原子に応じた変化やほかの原子に基づく多様な物性が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Fujii, M. Iwane, S. Furukawa, T. Tada, T. Nishino, M. Saito and M. Kiguchi	4. 巻 124
2. 論文標題 Hybrid Molecular Junctions using Au-S and Au- Bindings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 9261-9268
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b11725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Furukawa, M. Fujita, Y. Kanatomi, M. Minoura, M. Hatanaka, K. Morokuma, K. Ishimura and M. Saito	4. 巻 1
2. 論文標題 Double Aromaticity Arising from - and -Rings	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Commun. Chem.	6. 最初と最後の頁 60
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-018-0057-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計25件（うち招待講演 7件/うち国際学会 11件）

1. 発表者名 斎藤雅一（埼玉大院理工）
2. 発表標題 芳香族性拡張への挑戦 芳香族性から（ + ）二重芳香族性へ
3. 学会等名 東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻第13回ChemBioハイブリッドレクチャー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋洸稀（埼玉大院理工）、古川俊輔（埼玉大院理工）、斎藤雅一（埼玉大院理工）
2. 発表標題 テルフェニル骨格を有する（ + ）混合非局在系化合物の酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 Expansion of Aromaticity from π -Aromaticity to $(\pi + \sigma)$ -Double Aromaticity
3. 学会等名 International Conference "Students for Students" XVIIth Edition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤雅一 (埼玉大院理工)、藤田雅大 (埼玉大院理工)、渡辺愛理 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 A Silylium Ion in a Pentaselenylbenzene Platform
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Organosilicon Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤雅一 (埼玉大院理工)、藤田雅大 (埼玉大院理工)、渡辺愛理 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 ペンタセラルニルフェニル基を有するシリリウムイオンの合成
3. 学会等名 第25回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤雅一 (埼玉大院理工)、壬生颯史 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 ヘキテラルベンゼンの合成とその 対称性占有軌道間相互作用による酸化・還元制御
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 New Horizon of Main Group and Transition-metal Aromatics: From π -Aromaticity to σ -Double Aromaticity
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林大晃 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、箕浦真生 (立教大理)、齋藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 拡張された π -非局在電子系を有するデカキス(アリールセレンル)ピレンの合成とその酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺愛理 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、齋藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 A Novel σ -Double Aromatic Compound: Synthesis and Characterization of 2,3,5,6-Tetraselenyl-1,4-ditellanylbenzene Dication Salt and its Unique Isomerization
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤雅一 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、藤田雅大 (埼玉大院理工)、鈴木拓実 (埼玉大院理工)、金富芳彦 (埼玉大院理工)、箕浦真生 (立教大理)、畑中美穂 (奈良先端大)、諸熊奎治 (京大福井謙一研究セ)、石村和也 (分子研)
2. 発表標題 Hexaselenylbenzene Dication Salt: a Bench-stable σ - and π -Double Aromatic Compound
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋洸稀 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、齋藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 カルコゲン原子の特性を活かした(+)混合非局在系の創製
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤雅一 (埼玉大院理工)、鈴木拓実 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 ポリ(アリアルセラニル)フェニル基を利用した(+)混合非局在系の構築とその軌道相互作用の解明
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺愛理 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、齋藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 新規(+)二重芳香族化合物: 1,4-ジヨード-2,3,5,6-テトラセレニルベンゼンジカチオンの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋洸稀 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、齋藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 テルフェニル骨格を有する(+)混合非局在系の創製
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 壬生颯史(埼玉大院理工)、古川俊輔(埼玉大院理工)、石村和也(分子研)、箕浦真生(立教大学理)、斎藤雅一(埼玉大院理工)
2. 発表標題 Synthesis of Octakis(arylselanyl)naphthalene Dications and Evaluation of their Extended Double Aromatic Character
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斎藤雅一(埼玉大院理工)
2. 発表標題 Double Aromaticity in Polyselanyl-substituted Benzene Dications Arising from - and -Rings
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斎藤雅一(埼玉大院理工)
2. 発表標題 A Bench-stable Compound Possessing (+) Double Aromaticity
3. 学会等名 International Conference on Chemical Bonding 2018 (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩根まどか(東工大院理工)、藤井慎太郎(東工大院理工)、木口学(東工大院理工)、古川俊輔(埼玉大院理工)、斎藤雅一(埼玉大院理工)
2. 発表標題 Single-Molecule Electron Transport Properties of Sumanene Derivatives with Phosphine Sulfide Anchoring Groups
3. 学会等名 34th European Conference on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩根まどか（東工大院理工）、藤井慎太郎（東工大院理工）、木口学（東工大院理工）、古川俊輔（埼玉大院理工）、斎藤雅一（埼玉大院理工）
2. 発表標題 スマネン誘導体を用いた高い伝導性と安定性を併せ持つ単分子接合の作製
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会（物性）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 壬生颯史（埼玉大院理工）、古川俊輔（埼玉大院理工）、斎藤雅一（埼玉大院理工）
2. 発表標題 多置換テラニルベンゼンの系統的合成法の開発と 対称性軌道相互作用を利用した酸化還元挙動
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斎藤雅一（埼玉大院理工）
2. 発表標題 Expansion of Aromaticity: From π -Aromaticity to π + σ -Double Aromaticity
3. 学会等名 21st International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斎藤雅一（埼玉大院理工）
2. 発表標題 Challenge to Expand Aromaticity-From π -Aromaticity to π + σ -Double Aromaticity-
3. 学会等名 Aromaticity 2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺愛理 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、斎藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 重ヘテロ原子六置換ベンゼンを利用した 非局在ラジカルカチオンの創製
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺愛理 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、斎藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 新たな(+)二重芳香族化合物 : 2,3,5,6-テトラセレンル-1,4-ジテラニルベンゼンジカチオンの合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 壬生颯史 (埼玉大院理工)、古川俊輔 (埼玉大院理工)、箕浦真生 (立教大理)、斎藤雅一 (埼玉大院理工)
2. 発表標題 対称性占有軌道が環状配置されたヘキサキス(アリールテラニル)ベンゼンの酸化反応とカチオン種の性質
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

斎藤雅一研究室 http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html 斎藤雅一研究室 http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html 常識外の分子：二重芳香族化合物の創製に成功 (大学院理工学研究科 斎藤雅一教授) http://www.saitama-u.ac.jp/topics_archives/2018-0927-1419-9.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	藤井 慎太郎 (Fujii Shintaro) (70422558)	東京工業大学・理学院・特任准教授 (12608)	
研究分担者	畑中 美穂 (Hatanaka Miho) (80616011)	慶應義塾大学・理工学部(矢上)・准教授 (32612)	
研究分担者	木口 学 (Kiguchi Manabu) (70313020)	東京工業大学・理学院・教授 (12608)	削除：2019年9月26日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関