

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14261

研究課題名(和文) 固体触媒を用いたグルタミン酸から2-ピロリドンへのワンポット高効率変換

研究課題名(英文) One-pot conversion of glutamic acid to 2-pyrrolidone over solid catalysts

研究代表者

菅沼 学史 (SUGANUMA, Satoshi)

鳥取大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90731753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：豊富に存在する非必須アミノ酸であるグルタミン酸は高圧水素条件下で担持Ru触媒により2-ピロリドンへ転換する反応を見出した。この反応ではグルタミン酸の脱水によりピログルタミン酸が生成した後、水素化によりピログルタミノールへ、さらに脱水素-脱カルボニルにより2-ピロリドンへ変換される。担持Ru触媒はPt, Pd, Rhを担持した触媒に比べて非常に高い活性を示す。Ruは脱カルボニルで生じたCOを速やかにCH<sub>4</sub>へ水素化できるため触媒毒が起きず2-ピロリドンを生成することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本の発酵法によるアミノ酸の製造技術は世界トップレベルである。その技術により将来的にバイオマス資源からアミノ酸が安定して供給可能と見込まれる。よって、アミノ酸をサステイナブル化学品原料として利用する技術が構築されれば資源循環の実現に繋がる。本技術ではカルボニルを活性化する触媒を開発した。今後はさらに別のアミノ酸へ展開して、カルボン酸やアミノ基を水素化、脱炭酸、脱アミノ化させる反応を発展させていくことが望まれる。

研究成果の概要(英文)：Glutamic acid, an abundant nonessential amino acid, was converted into 2-pyrrolidone in the presence of a supported Ru catalyst under a pressurized hydrogen atmosphere. This reaction pathway proceeded through the dehydration of glutamic acid into pyroglutamic acid, subsequent hydrogenation, and the dehydrogenation-decarbonylation of pyroglutaminol into 2-pyrrolidone. In the conversion of pyroglutaminol, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited notably higher activity than supported Pt, Pd, and Rh catalysts. IR analysis revealed that Ru can hydrogenate the formed CO through dehydrogenation-decarbonylation of hydroxymethyl groups in pyroglutaminol and can also easily desorb CH<sub>4</sub> from the active sites on Ru. Furthermore, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed the highest catalytic activity among the tested catalysts in the conversion of pyroglutamic acid. Consequently, the conversion of glutamic acid produced a high yield of 2-pyrrolidone by using the supported Ru catalyst.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：アミノ酸 水素化 貴金属触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

アミン、アミド、ニトリルのような官能基を有する含窒素化合物は化学工業、医薬品の重要な化成品原料で、石油化学由来の反応物に対して窒素源として Haber-Bosch 法で合成したアンモニア由来の窒素を挿入して合成される。アミノ酸はアミノ基を有しているため窒素挿入反応を行わずに様々な含窒素化合物に変換可能である。グルタミン酸はさとうきび、とうもろこし、キャッサバなどを原料から回収した糖類を発酵させて大量に製造されている。また光学異性体の区別が必要なければ化学反応を用いた製造法も利用可能である。近年では石油代替燃料のバイオエタノールやバイオディーゼルの製造で植物由来のタンパク質を豊富に含んだ副生成物が回収されている。このタンパク質を分解した後、グルタミン酸を抽出して回収することもできる。グルタミン酸は再生可能資源から大量に製造する方法が確立されており、高付加価値化合物を製造するためのバイオベース原料として魅力的である。その構造は1つのアミノ基と2つのカルボキシ基を有することから様々な化合物へ変換可能である。申請者はグルタミン酸から高付加価値含窒素化合物の合成をエネルギー負荷が小さいプロセスで行う方法を模索した。

### 2. 研究の目的

本研究では固体触媒による環境低負荷型プロセスを構築することを目的とする。固体触媒は反応後に回収が容易で繰り返し利用可能であることからエネルギー負荷が小さい。目的生成物として注目した 2-ピロリドン は水、アルコール、クロロホルム、ベンゼンといった様々な液体と混和し、沸点が 245 °C であることから化学工業で重要な溶剤である。またポリビニルピロリドンやナイロン 4 といった高分子の原料でもある。前者は水に可溶で人体に無害であることから水に不溶な物質の溶解補助剤・分散剤、化粧品や錠剤の賦形剤・結合剤に用いられる。後者は生分解性のナイロンとして利用可能である。またピロリジン骨格内の窒素には様々な官能基を結合することができるため脳機能調整薬であるピラセタムなどの医薬品を合成できる。固体触媒を用いてグルタミン酸から 2-ピロリドンを合成する反応系を構築することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 触媒調製

##### 貴金属担持触媒

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に貴金属 5wt% を担持した触媒を調製した。触媒を水素流通下 673 K で 3 時間還元処理した。これは高圧水素下で行われる触媒反応前に触媒を安定化させるために行った。

##### ゼオライト担持貴金属触媒

RuCl<sub>3</sub> 水溶液の pH を NH<sub>4</sub>OH 溶液で 1.8 から 2.8 - 8.9 の範囲へ調整した。その溶液に担体のゼオライトを加えて 1 時間攪拌した。溶媒の水を 343 K で蒸発させて含浸担持を行い、383 K で乾燥させた後水素流通下 573 K で 3 時間還元処理した。

##### モリブデン添加貴金属触媒

Mo の担持量が 0.625 wt% となるように七モリブデン酸六アンモニウム四水和物を溶解したイオン交換水 30 mL 中で、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (貴金属担持量 5wt%) を加えて混合した後、溶液温度が 343 K となるようにホットプレートを加温し蒸発乾固を行った。メノウ乳鉢ですり潰したのち焼成皿に移し 383 K、12 h 以上乾燥させた。その後昇温速度 2 K min<sup>-1</sup> で 773 K まで昇温し 3 h 焼成を行った後、流通式の管状炉で水素流量 20 mL min<sup>-1</sup>、昇温速度 2 K min<sup>-1</sup> で 673 K まで昇温し、3 h 水素還元処理を行った。さらに 2% O<sub>2</sub>/He を流量 20 mL min<sup>-1</sup> で 1 h 以上上流し不動態化した。得られた触媒を Ru-Mo、Rh-Mo、Pt-Mo、Pd-Mo と表記する。

#### (2) 構造解析

##### 粉末 X 線回折(XRD)測定

測定は Rigaku 製 Ultima IV で行った。測定条件は線源 CuK $\alpha$ 、測定範囲 2 $\theta$  = 5~80°、測定速度 2° min<sup>-1</sup>、サンプリング幅 0.02°、電圧 40 kV、電流 40 mA で測定した。

##### 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL, 1400plus)を用いて加速電圧 80.0 kV で触媒の形態と粒径を観察した。

##### CO 化学吸着測定

流通試料管にグラスウール 0.02 g、触媒 0.1 g、グラスウール 0.02 g の順で詰め、高精度吸着量測定装置 BELSORP-max (マイクロトラック・ベル) を用いて測定した。前処理では酸素流通下で 323 K まで昇温させ、16 分間保持した後、298 K min<sup>-1</sup> で 573 K まで昇温して 15 分間保持した。次に He を 573 K で 20 分間、H<sub>2</sub> を 573 K で 20 分間流通させた後、流通試料管を真空引きし

て 80 分間保持した．室温まで冷却した後 CO 化学吸着測定を 323 K で行った．

### (3) 触媒反応

#### ピログルタミン酸またはグルタミン酸の転換反応

0.026 mol L<sup>-1</sup> ピログルタミン酸またはグルタミン酸の水溶液 50 g と触媒 0.20 g をオートクレーブ容器 (120 mL, 耐圧硝子工業) に入れて蓋をした．容器内を水素で置換し, 水素 2.0 MPa まで加圧した．ヒーターで昇温した後, 反応を 500 rpm で攪拌しながら 433 K で 2.0 h 行った．反応後に室温まで冷却させ, 触媒と溶液を分離した．

反応溶液の分析には FID(水素炎イオン化検出器)を備えたガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所) を用いた．カラムは HP-INNOWAX (内径: 0.25 mm, 長さ: 30 m) を取り付けた．反応溶液の分析では 1 μL を打ち込んで行い, 内部標準法で各生成物を定量した．

#### プロリン転換反応

0.10 mol L<sup>-1</sup> L-プロリン水溶液 2 g と触媒 0.02 g を触媒スクリーニング容器 (7.0 mL, EYELA) に入れて蓋をした．容器内に水素 2.2 MPa まで供給した後排気するという操作を 3 回繰り返して容器内を水素で置換し, 水素 0.5 - 2.0 MPa まで加圧した．ヒーターで昇温した後, 反応を 150 rpm で攪拌しながら 343 - 423 K で 1.5 - 4.5 h 行った．反応後に室温まで冷却させ, 触媒と溶液を分離した．

反応溶液の分析には FID(水素炎イオン化検出器)を備えたガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所) を用いた．カラムは HP-INNOWAX (内径: 0.25 mm, 長さ: 30 m) を取り付けた．反応溶液の分析では 1 μL を打ち込んで行い, 内部標準法で各生成物を定量した．

## 4. 研究成果

### (1) ピログルタミン酸またはグルタミン酸の転換反応

Table 1 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持貴金属触媒の CO 化学吸着量, 金属分散度, 平均貴金属粒子径を示す．化学吸着量と金属分散度は Rh が最も多かった．これをもとに算出した平均粒子径は Rh が最も小さく, Pt と Ru が同程度で Pd が最も大きかった．

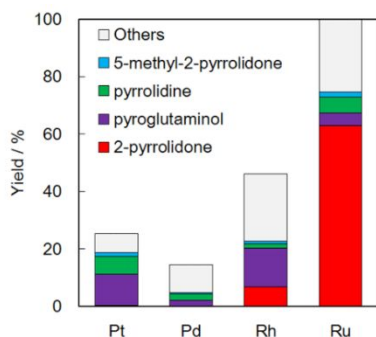
ピログルタミン酸転換反応における生成物収率を Figure 1 に示す．Pt, Pd ではピログルタミン酸中のカルボン酸をアルコールへ水素化したピログルタミノールが主生成物で 2-ピロリドンは生成しなかった．Rh は 2-ピロリドンが少量生成していたが, ピログルタミノールの収率が高かった．Ru は 2-ピロリドン収率が最も高く, ピログルタミノールも生成していた．反応基質をピログルタミノールとして反応行った場合にも Ru は 2-ピロリドンを高収率に生成した．この

ときに反応容器内の気相を回収してガスクロマトグラフで分析したところ CH<sub>4</sub> が多く検出された．Scheme 1 に示すように, ピログルタミノールは脱水素してアルデヒド基を有する 5-オキソプロリナルへ変換された後, このアルデヒド基は速やかに脱カルボニルされ 2-ピロリドンが生成したと考えられる．副生成物の CO は Ru 上で水素化されて CH<sub>4</sub> が生成したと推測される．これらは Ru 上に吸着させたピログルタミノールの水素化を *in situ* IR 測定した結果から支持さ

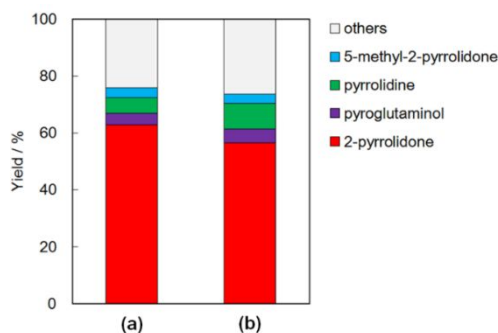
**Table 1.** CO chemisorption results on the noble metal catalysts.

Metal (M)	Chemisorbed amount / mmol g <sup>-1</sup>	Metal dispersion /%	Average particle diameter/ nm
Pt	0.058	22.8 [a]	5.0 [a]
Rh	0.208	42.9 [a]	2.6 [a]
Pd	0.072	15.2 [a]	7.4 [a]
Ru	0.068	23.1 [b]	5.7 [b]

[a] The stoichiometry was assumed as CO/M = 1. [b] The stoichiometry was assumed as CO/Ru = 0.6.

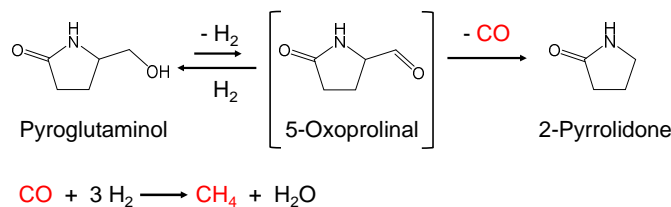


**Figure 1.** Yield of products in the conversion of pyroglutamic acid using the metal catalysts under pressurized H<sub>2</sub>.



**Figure 2.** Yield of products in the conversion of (a) pyroglutamic acid and (b) glutamic acid.

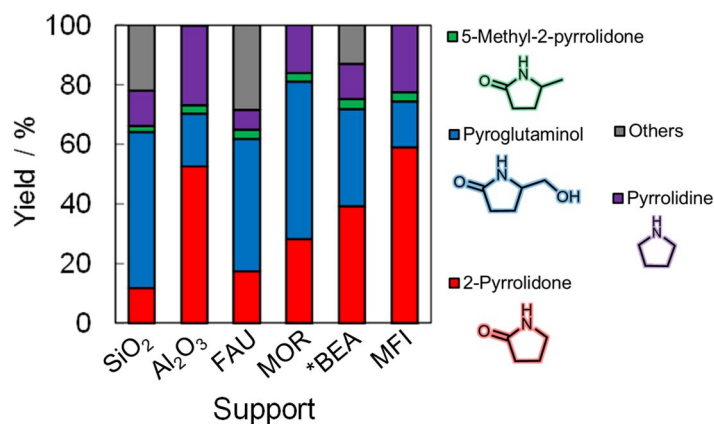
れた .反応基質をグルタミン酸として Ru を用いて反応を行ったところ 2-ピロリドン収率は基質がピログルタミン酸の場合と同じ値を示した .よって ,これらの基質による活性への影響はほぼないことがわかった .



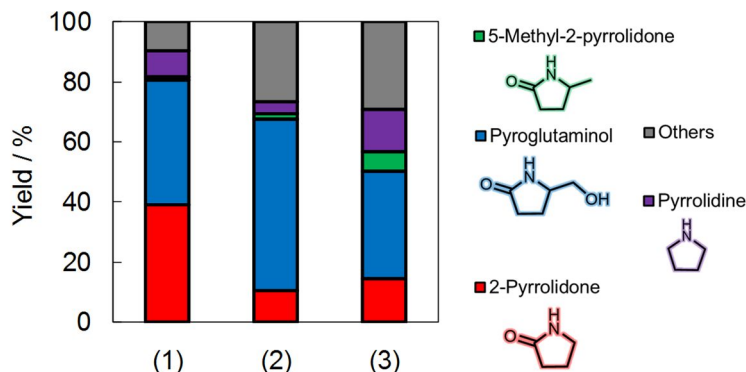
**Scheme 1.** Reaction pathway in pyroglutaminol conversion.

### ( 2 ) ゼオライト担持 Ru 触媒によるピログルタミン酸転換反応

担持 Ru 触媒の担体がピログルタミン酸転換反応に及ぼす影響を検討した ( Figure 3 ) . ここで Ru のリーチングを抑制するために触媒の調製段階で前駆体の  $\text{RuCl}_3$  水溶液の pH を 3.0 に調整して含浸担持を行った . 担体が  $\text{SiO}_2$  の場合にはピログルタミノール収率が高く , 2-ピロリドン収率が低かったが ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では Figure 1 の結果と同様に高い 2-ピロリドン収率を示した .  $\text{SiO}_2$  では Ru の金属分散度が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より低いために脱カルボニル活性が低く 2-ピロリドン収率が低いと考えられる . FAU, MOR, \*BEA, MFI というゼオライトを担体に用いた場合には , FAU では  $\text{SiO}_2$  と同じような生成物分布を示し , 記載した順に 2-ピロリドン収率が増加した . これらの触媒上の Ru の金属状態を調べるために CO をプローブ分子として化学吸着させて IR ( CO-IR ) で分析した . その結果 , MFI ではメタル状態より正電荷を帯びた Ru (  $\text{Ru}^{\delta+}$  ) が多く存在することがわかった . これらのゼオライトの中では MFI はイオン交換サイトのイオン強度が最も強い . つまり , イオン交換サイトに  $\text{H}^+$  が存在する場合には酸強度が強いことを示す . ここでは  $\text{Ru}^{\delta+}$  が  $\text{Ru}^0$  ( いわゆる Ru メタル ) より高活性を示すと考えられる . しかし , MFI では凝集した Ru も多く , 活性に関与しない割合も多く存在すると考え , イオン交換によって MFI 上に Ru を担持した . Figure 4 にはイオン交換によって Ru を 2 wt% 担持した Ru/MFI-ie のピログルタミン酸転換反応の生成物分布を , 同じ Ru 担持量を含浸担持した Ru/MFI-imp , Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -imp と比較した . Ru/MFI-ie は他の触媒よりも明らかに 2-ピロリドン収率が高かった . CO-IR では Ru/MFI-ie は他の触媒よりも  $\text{Ru}^{\delta+}$  の割合が多かったので , ピログルタミン酸から 2-ピロリドンを生成する過程の脱カルボニルの反応速度が  $\text{Ru}^{\delta+}$  では大きいことが推測される .



**Figure 3.** Product distributions in conversion of pyroglutamic acid on Ru-loaded catalysts prepared using pH-adjusted  $\text{RuCl}_3$  solution.



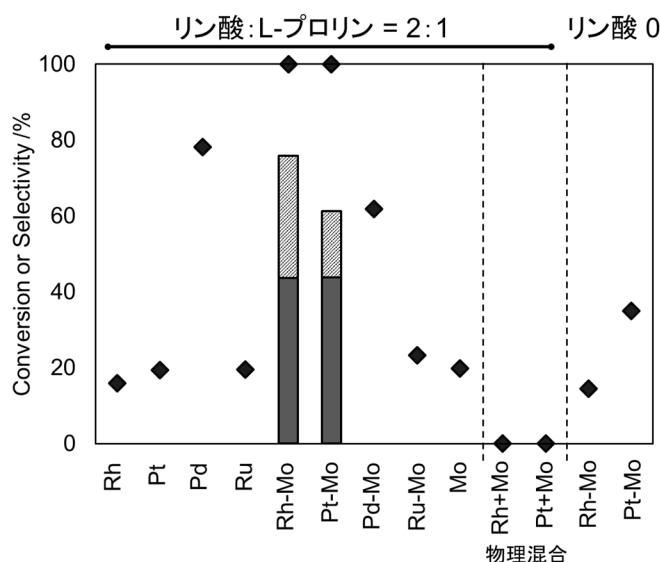
**Figure 4.** Product distributions in conversion of pyroglutamic acid on (1) Ru/MFI-ie, (2) Ru/MFI-imp, and (3) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-imp. (1) was prepared by ion-exchange and (2) and (3) were prepared by impregnation.

### (3) プロリン転換反応

Table 2 に金属平均粒子径と吸着 CO/Metal モル比を示す．いずれの触媒も MoO<sub>x</sub> 添加後も小さい粒子径を維持していた．Rh, Pt では MoO<sub>x</sub> 添加によって吸着 CO/Metal モル比は変化しなかったが, Pd, Ru では減少した．Figure 5 に L-プロリン水素化における MoO<sub>x</sub> 添加の影響を示す．リン酸共存下, MoO<sub>x</sub> なしの触媒ではプロリノールやピロリジンといった水素化生成物は見られなかった．Rh-Mo, Pt-Mo では転化率が 100% でプロリノール選択率は 44% だった．ピロリジンも副生した．他方, Pd-Mo, Ru-Mo ではプロリノールが生成しなかった．Mo のみ, および Rh と Mo, Pt と Mo で物理混合した場合は反応が進行しなかった．リン酸を添加しないときには Rh-Mo, Pt-Mo 上でも転化率は低く, プロリノールも生成しなかった．リン酸の添加は溶液中の酸性を維持しプロリンのカルボキシ基のイオン化を抑制するため, ヒドリド種の求核攻撃を受けやすくなり水素化が進行しやすくなったと考えられる．触媒上に吸着させた酢酸 (カルボン酸のモデル) の水素化過程を観測した *in-situ* IR 解析は, MoO<sub>x</sub> がプロリン中のカルボキシ基の水素化を促進するので, Rh-Mo, Pt-Mo はプロリノールを生成したことを示唆している．

**Table 2.** 金属粒子径と吸着 CO/Metal モル比

	平均粒子径 / nm		吸着CO / Metal モル比	
	Mo無	Mo有	Mo無	Mo有
Pt	3.0	2.4	0.23	0.20
Rh	2.8	2.9	0.43	0.47
Pd	3.1	2.5	0.44	0.11
Ru	3.5	3.4	0.14	0.02



**Figure 5.** L-プロリン水素化 (383 K, H<sub>2</sub> 2 MPa, 1.5 h)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakamura Koshiro, Okumura Kazu, Tsuji Etsushi, Suganuma Satoshi, Katada Naonobu	4. 巻 12
2. 論文標題 Reactivity of Methane and Benzene over Metal/MFI Zeolite Analyzed with Temperature Programmed Reaction Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 2333 ~ 2340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202000030	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 Hitoshi Matsubara, Etsushi Tsuji, Yasumi Moriwaki, Kazu Okumura, Kana Yamamoto, Koshiro Nakamura, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada	4. 巻 149
2. 論文標題 Selective Formation of Active Cobalt Species for Direct Methylation of Benzene with Methane on MFI Zeolite by Co-presence of Secondary Elements	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Letters	6. 最初と最後の頁 2627-2635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10562-019-02855-y	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 Satoshi Suganuma, Akihiro Otani, Shota Joka, Hiroki Asako, Rika Takagi, Etsushi Tsuji, Naonobu Katada	4. 巻 12
2. 論文標題 One Step Conversion of Glutamic Acid into 2 Pyrrolidone on a Supported Ru Catalyst in a Hydrogen Atmosphere: Remarkable Effect of CO Activation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 1381-1389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.201802980	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 Nakano Fumiya, Goma Tomohide, Suganuma Satoshi, Tsuji Etsushi, Katada Naonobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Selective dealkylation of alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons towards innovative upgrading process of practical heavy oil	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 239 ~ 249
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY01590C	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大谷明央, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸
2. 発表標題 ピログルタミン酸変換反応に対する担持Ruの触媒作用への担体の影響
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大谷明央, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸
2. 発表標題 Ru/MFIゼオライトを触媒とするピログルタミン酸から2-ピロリドンの選択的合成
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Suganuma, Akio Otani, Shota Joka, Etsushi Tsuji and Naonobu Katada
2. 発表標題 Synthesis of 2-Pyrrolidone from Glutamic Acid on Ru Catalyst
3. 学会等名 EuropaCat2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihiro Otani, Satoshi Suganuma, Etsushi Tsuji and Naonobu Katada
2. 発表標題 High Selectivity of 2-Pyrrolidone from Pyroglutamic Acid over Ru Loaded on MFI Zeolite
3. 学会等名 IZC'19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金田玲奈, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸
2. 発表標題 Hydrogenation of Pyroglutamic Acid into Pyroglutaminol over Co-modified Ru Catalyst
3. 学会等名 第10回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅沼学史, 上加政太, 大谷明央, 辻悦司, 片田直伸
2. 発表標題 グルタミン酸から2-ピロリドンの合成過程におけるピログルタミノール変換に活性なRuの機能
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大谷明央, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸
2. 発表標題 ピログルタミン酸から2-ピロリドンの合成に対するRu触媒の担体が活性に与える影響
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Suganuma, Hiroki Asako, Rika Takagi, Shota Joka, Akihiro Otani, Etsushi Tsuji and Naonobu Katada
2. 発表標題 One-pot Synthesis of 2-Pyrrolidone from Pyroglutamic Acid and Glutamic Acid Using Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3. 学会等名 TOCAT8
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Akihiro Otani*, Shota Joka, Satoshi Suganuma, Etsushi Tsuji and Naonobu Katada
2. 発表標題 Ruthenium Loaded on Alumina Catalytically Active for One-pot Synthesis of 2-Pyrrolidone from Pyroglutamic Acid
3. 学会等名 TOCAT8
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加来知奈実*, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸
2. 発表標題 貴金属-モリブデン複合触媒によるプロリンの水素化
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加来知奈実*, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸
2. 発表標題 貴金属系複合触媒によるプロリンの水素化
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会 熊本大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 金属含有ゼオライト複合体、および その触媒、ならびに 2 - ピロリドンの製造方法	発明者 菅沼学史, 片田直伸, 辻悦司, 大谷明央, 金田玲奈	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願 2 0 1 9 - 1 4 0 7 5 7	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 プロリノールの製造方法、複合金属化合物およびその製造方法	発明者 菅沼学史, 加来知奈実, 辻悦司, 片田直伸	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願JP2020-087788	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------