

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15542

研究課題名（和文）カルコゲン結合を利用した室温りん光性メカノクロミック有機材料の開発

研究課題名（英文）Development of organic mechanochromic materials with room-temperature phosphorescence utilizing chalcogen bonding

研究代表者

谷 洋介（Tani, Yosuke）

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：00769383

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：こする、ひっかくなどの弱い機械刺激によって発光特性が変化する現象を、発光性メカノクロミズムと呼ぶ。本研究では、チエニルジケトン誘導体が有機分子で初めての室温りん光メカノクロミズムを示すことを見出した。さらに、C2対称なジケトンを非対称化することで2つの誘導体を合成、詳細な物性評価を行った。その結果、(i)こするとりん光性を獲得する、世界初の機械刺激応答Turn-Onりん光分子、および(ii)室温で液体状態をとり、かつりん光を示す分子の開発に成功した。このように、本研究では新規なりん光機能性分子骨格を見出したことに加え、分子の対称性と凝集系の物性に関して興味深い知見を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

身の回りのほとんどの材料は、結晶ではなく非晶質材料である。しかし、結晶と異なり構造解析の困難な非晶質材料の設計・開発は容易でなく、メカノクロミズムや有機りん光材料においても、非晶質状態の物性制御は挑戦的課題である。本研究では特に非結晶相におけるチエニルジケトンのりん光について多くの知見を得ることができ、アモルファス固体および液体において室温りん光を示す特徴的な（あるいは世界初の）機能性分子を開発することに成功した。配座的に柔軟な骨格が優れたりん光機能を示すという本研究の結果は従来の直感に反するものであり、今後の材料開発における分子設計に大きく影響を与えるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Luminescent mechanochromism is the phenomenon in which weak mechanical stimuli such as rubbing or scratching change the luminescence properties. In this study, we have found a thienyl diketone derivative which exhibits the first room temperature phosphorescent mechanochromism as organic molecules. In addition, two derivatives were synthesized by desymmetrizing the C2-symmetric diketone and characterized in detail. As a result, we succeeded in developing (i) the first mechanoresponsive turn-on phosphorescent molecule and (ii) a liquid chromophore that exhibits phosphorescence at room temperature. Thus, we herein developed a novel phosphorescent functional molecular skeleton, and provided interesting insights into the symmetry of molecules and the properties of aggregated systems.

研究分野：物性有機化学

キーワード：室温りん光 刺激応答発光 アモルファス メカノクロミズム カルコゲン結合 有機結晶

1. 研究開始当初の背景

機械刺激に応答し発光色が変化する発光性メカノクロミズム (MCL)は、その応答原理に対する興味や新機能開拓への期待から注目を集める固体物性である。MCL では一般に、こするなどの刺激が結晶多形間の相転移や結晶の非晶質 (アモルファス) 化を誘起し、それに伴う分子間距離や配向、分子配座の変化が発光色を変化させる。すなわち、適度な活性化障壁をもった双安定な系の設計が重要である。従来これは「複数の分子間相互作用のつり合い」で議論されてきたが、分子構造から凝縮系における分子間相互作用や結晶多形、配座を予測することは極めて難しい。

申請者は本研究計画を申請する少し前、世界で初めてりん光からりん光へメカノクロミズムを示す有機分子 **1** を見出した (図 1)。これはチエニルジケトン誘導体 **1** のねじれ及び平面配座に由来した色調変化であり、平面配座では S...O 間にカルコゲン結合が存在することを、研究開始までに明らかにしていた。すなわち、**1** の MCL では分子内カルコゲン結合が双安定性の支配因子の一つであると考えられ、その原理の解明と応用に興味を持たれた。

さらに **1** は、アモルファス化した後も室温りん光 (RTP) を示すという、発光特性の観点からも非常に興味深い特徴を有していた。りん光は励起三重項からの長寿命な発光であり幅広い応用が期待されるが、従来は Ir などの貴金属原子が必須であった。金属原子を含まない有機分子のりん光は特に弱く、無輻射失活の高度な抑制が不可欠な挑戦的課題である。研究開始当初に報告されているほとんどの有機りん光材料は結晶であり、アモルファス固体における高効率な RTP はごく限られていた。この観点からも、分子内のカルコゲン結合の重要性が示唆された。

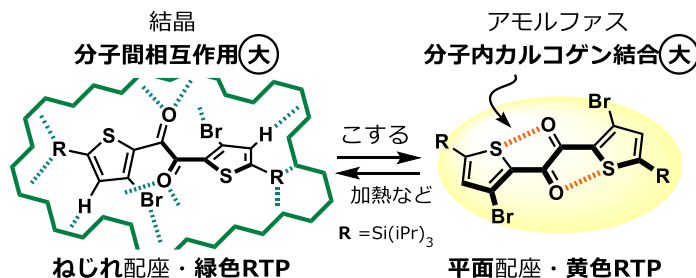


図 1: 分子 **1** の RTP-to-RTP メカノクロミズム

2. 研究の目的

カルコゲン結合を基軸とした MCL および RTP 分子の設計原理の解明と、従来にない機能性材料の開発を目的とした。具体的な達成目標として、チエニルジケトン誘導体の構造-物性相関を通して、①アモルファス状態や汎用ポリマーマトリックス中など、分子間相互作用の弱い環境下でも強く発光する有機 RTP 材料、②機械刺激によって発光性を獲得する“turn-on”型、0.1 秒レベルの長寿命りん光を示す残光型など新奇りん光性 MCL 材料、③カルコゲン結合を鍵としたチエニルジケトン以外の基盤分子骨格の 3 つを開発することを目標に設定した。

3. 研究の方法

チエニルジケトン **1** の MCL を「分子間相互作用が支配的な相=ねじれ配座」と「カルコゲン結合が支配的な相=平面配座」の双安定系として大胆に捉え、それぞれのエネルギー曲面に影響を与える因子として **1** の Si, Br, S に注目した。これらの置換基 (または原子) を系統的に変えた誘導体を合成し、MCL および RTP 特性を評価、さらに複合的な置換様式の分子設計・合成・評価という流れで研究目的の達成を試みる計画であった。

具体的に実際検討した主な内容は、以下の 4 点である。

- ①チエニルジケトン **1** のより詳細な物性評価と原理の解明
- ②ブromo基の置換による分子骨格の非対称化を鍵とする Turn-on りん光材料の開発
- ③硫黄原子の元素置換による分子骨格の非対称化を鍵とする液体りん光材料の開発
- ④アルキルシリル基の鎖長や置換様式制御による多様な凝集系りん光材料の開発

4. 研究成果

①チエニルジケトン **1** のより詳細な物性評価と原理の解明

アモルファス状態のチエニルジケトン **1** は、室温大気下で最大 10% という高いりん光量子収率を示した。そこでこのアモルファス状態の発光について、りん光量子収率の励起波長依存性、吸収スペクトルと発光励起スペクトルの比較、低温発光スペクトルの評価などを行い、固体のほとんどはねじれ配座の分子が占めており、ごく一部生じている平面配座が発光機能を支配していることを明らかにした。また、シリル基のない誘導体を合成したところ、**1** と異なり結晶中で平面配座をとることがわかったが、この結晶は発光を示さないことを見出した。これらの結果などから、**1** がアモルファス状態で高効率りん光を示したのは、単一の化合物でありながら 2 つの安定配座を有し、高発光性の平面配座がエネルギーギャップの大きなねじれ配座に分散されているためであることが示唆された。チエニルジケトン **1** のりん光メカノクロミズムは金属原子

を含まない有機分子では世界初の発見であるが、それと同時に、アモルファス有機材料における RTP について極めて重要な知見が得られたといえる。以上の結果は査読付き論文に掲載済みである。さらに、**1** は溶液およびポリマー分散膜中でも極めて高効率な RTP を示すことを見出しており、今後詳細な評価を行って成果を出版する予定である。

②ブromo基の置換による分子骨格の非対称化を鍵とする Turn-on りん光材料の開発

金属原子を含まない有機分子でも、剛直な結晶中では RTP を示しうることが多く報告されている。しかしそのような材料は、(1)機械刺激を受けて結晶性が低下すると RTP を示さなくなること、(2)そもそも RTP を示すうえで結晶のどのようなはたらきが重要か明らかでないことの2つの問題があった。我々は、分子**1**のアモルファスにおける発光が分子間相互作用に依拠しないことを①で見出していたので、結晶を“剛直”でなくしてやれば結晶のりん光機能を選択的に不活性化でき、刺激を加えた部分だけが光る Turn-on りん光が実現できると考えた。分子**1**は結晶中で Br \cdots H 間に short contact がみられたので、分子間相互作用が低減することを期待し、ブromo基を水素原子で置換することにした。このとき、ブromo基を片方だけ水素原子で置換した非対称分子**2**を合成したところ、対称分子**1**と同形(空間群や格子定数、分子配座がほぼ同じ)で、かつ非発光性の結晶を得ることに成功した。この結晶を軽くこするとその部位のみが RTP を示すようになり、世界で初めて機械刺激で Turn-on 応答する有機 RTP 材料の開発に成功した。2つのブromo基を共に水素原子に置換すると、結晶構造は大きく変わった一方でりん光は発し、かつ機械刺激への応答性もなくなってしまったことから、非対称化の重要性が示唆された。実際に非対称分子**2**の結晶では、**1**において臭素が位置した部位の片方には、臭素と水素の大きな van der Waals 半径の差(それぞれ 1.85, 1.20 Å)に対応する空隙が見られた。非対称分子**2**は結晶中で分子の向き(すなわち分子のどちら側に臭素がついているか)がディスオーダーしており、これが最密充填原理に逆らう空隙をもった結晶構造を可能にしたと考えられる。この結果は、分子の対称性が、より秩序だった集合状態の性質に大きく影響しうること示唆しており、分子設計に基づくバルク材料の物性制御において極めて重要な知見であると言える。

分子**1**と**2**の結晶は同形であり、両分子の結晶構造の違いは空隙の有無にほぼ限局していた。そこで、結晶中の分子運動を温度可変単結晶 X線構造解析により評価したところ、空隙の存在する非対称分子**2**の結晶中で、分子運動が有意に活性化されていることがわかった。一方、光物理過程の速度定数の評価からは、非対称分子**2**の結晶が非発光性であった原因は分子の熱失活にあることが強く示唆された。これらの結果は、結晶中の空隙がりん光特性を決定づけたことを意味している。同時に、分子振動の抑制によって結晶がりん光機能を獲得することを実験的に示しており、近年注目されている結晶誘起りん光の作動原理解明に大きく貢献する点でも意義深い。以上の結果は査読付き論文に掲載済みである。一方、今回の結晶構造解析から分かったのはあくまで基底状態の分子運動である。励起状態でも分子運動を起こす空間的なゆとりがあることは間違いないが、具体的にどのような運動の抑制が重要かは未解明であり、今後の課題と言える。

③硫黄原子の元素置換による分子骨格の非対称化を鍵とする液体りん光材料の開発

非対称分子**2**は、対称分子**1**に比べ大きく融点が低下した(それぞれ 90–91 °C, 157–160 °C)。この非対称化による結晶相の不安定化をさらに推し進めるべく、**1**の硫黄原子を酸素原子に置き換えた分子**3**を合成した。この非対称分子**3**の融点は**1**より大きく低下したものの室温より高かった(62 °C)が、3か月程度は安定な過冷却液体が得られ、さらに、液体状態で室温大気下においてりん光を示すことを見出した。このような無溶媒液体状態における有機分子の RTP はこれまで1例しか報告がなく、その発光はほとんどが蛍光であり、りん光は極めて微弱であった。一方分子**3**の発光に蛍光成分は観測されず、りん光量子収率も比較的高い値が得られた(1%)。さらに、りん光の温度依存性の評価から、液体のガラス転移を反映するサーモクロミズムを観測することにも成功した。

従来から結晶性の機能性分子骨格を液体化する戦略としては長鎖分岐アルキル鎖を導入する手法が広く用いられており、先行研究においても同様の手法が採用されていた。これに対し本研究では、分子骨格を非対称化することで、速度論的にはあるが安定な過冷却液体を得ることに成功した。これは非対称化の効果に加え、そもそも機能性骨格である 1,2-ジケトン(ジケトン)の構造的な柔軟性が大きく寄与していると考えられる。従来、柔軟な分子骨格は分子運動による無輻射失活が卓越するため発光性に劣ると考えられていた。今回の研究で、凝集系で最も柔軟な液体状態において、無輻射失活が致命的になるりん光が、このような柔軟な分子骨格を用いて達成されたことは特筆に値する。これは、柔軟でありながらも平面配座が高効率なりん光を示すジケトン骨格の単分子としての特徴と、①および②で実証された「高発光性の平面配座が少量だけ存在し他の配座に分散された状態をとる」というバルクの特徴が顕著になった結果と理解できる。一方、**3**の量子収率自体は十分高いとは言えず、カルコゲン結合との関連の解明、および更なる高効率化が望まれる。以上の結果はプレプリントサーバーに掲載済みであり、査読付き論文に投稿中である。

④アルキルシリル基の鎖長や置換様式制御による多様な凝集系りん光材料の開発

バルクの形態や物性を制御する上で、分子**1–3**が共通して有するシリル基の効果は重要と考えられる。実際に様々なアルキルシリル基を有するチエニルジケトン誘導体を合成したところ、

機械刺激だけでなく熱刺激によっても Turn-on りん光を示す結晶材料や、速度論的に安定な液体りん光材料、極めて高効率なりん光を示すアモルファス材料など、様々な凝集系りん光材料を得ることに成功している。成果の一部は学会発表済みであり、論文投稿準備中である。

以上、チエニルジケトン誘導体 **1** のりん光メカノクロミズムの発見を端緒として、その刺激応答機能および RTP 機能の解明と、新規機能材料への展開を実現した。当初注目したカルコゲン結合については、単結晶 X 線構造解析と量子化学計算からその存在を明らかにすることには成功したものの、RTP 機能との直接的な関連を評価することは困難であった。一方で、特に非結晶相におけるチエニルジケトンの RTP について多くの知見を得ることができ、アモルファス固体および液体において RTP を示す特徴的な（あるいは世界初の）機能性分子を開発することに成功した。配座的に柔軟な骨格が優れたりん光機能を示すという本研究の結果は従来の直感に反するものであり、今後の材料開発における分子設計に大きく影響を与えるものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 Tani Yosuke, Komura Mao, Ogawa Takuji	4. 巻 56
2. 論文標題 Mechanoresponsive turn-on phosphorescence by a desymmetrization approach	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6810 ~ 6813
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC01949F	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 Naitoh Yasuhisa, Tani Yosuke, Koyama Emiko, Nakamura Tohru, Sumiya Touru, Ogawa Takuji, Misawa Guento, Shima Hisashi, Sugawara Kota, Suga Hiroshi, Akinaga Hiroyuki	4. 巻 124
2. 論文標題 Single-Molecular Bridging in Static Metal Nanogap Electrodes Using Migrations of Metal Atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14007 ~ 14015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02109	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 Yamazaki Yoshito, Yamashita Ken-ichi, Tani Yosuke, Aoyama Tomoya, Ogawa Takuji	4. 巻 8
2. 論文標題 Structure determination and negative differential resistance of tetraarylporphyrin/polyoxometalate 2:1 complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14423 ~ 14430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC04052E	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 Tani Yosuke, Ogawa Takuji	4. 巻 9
2. 論文標題 Structure-property relationship in contrasting aggregation-induced enhancement/quenching of emission in rigid aromatic molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4281 ~ 4288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC06083F	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 Komura Mao, Ogawa Takuji, Tani Yosuke	4. 巻 -
2. 論文標題 Room-Temperature Phosphorescence of a Supercooled Liquid: Kinetic Stabilization by Desymmetrization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv.14527002	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Tani Yosuke, Terasaki Morihisa, Komura Mao, Ogawa Takuji	4. 巻 7
2. 論文標題 Room-temperature phosphorescence-to-phosphorescence mechanochromism of a metal-free organic 1,2-diketone	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11926 ~ 11931
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC04176A	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 -

[学会発表] 計23件(うち招待講演 2件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 島崎 周磨, 谷 洋介, Zhijin Chen, 山田 亮, 埴田 博一, 小川 琢治
2. 発表標題 脱離基を利用した単分子架橋形成の促進及び抑制
3. 学会等名 第11回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yosephin Dewiani Rahmayanti, Yosuke Tani, Zhijin Chen, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Metal-dependent Conductance of N-Heterocyclic Carbene Complexes in Single-Molecule Junctions
3. 学会等名 第11回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 王瑛梨樺、谷洋介、小川琢治
2. 発表標題 チエニルジケトン誘導体をドーブしたポリマーフィルムが示す室温大気下での高効率なりん光
3. 学会等名 2020年Web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大島祐也、谷洋介、小川琢治
2. 発表標題 無溶媒液体状態で室温りん光を示すチエニルジケトン誘導体
3. 学会等名 2020年Web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○谷洋介、小村真央、小川琢治
2. 発表標題 機械刺激応答性 Turn-on りん光：非対称化を鍵とする分子振動の積極利用
3. 学会等名 2020年Web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○谷洋介、小村真央、寺崎守永、小川琢治
2. 発表標題 機械刺激応答性Turn-Onりん光における分子間相互作用の影響
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷洋介
2. 発表標題 柔軟な有機分子の室温りん光と配座変化に基づく機械刺激応答機能
3. 学会等名 第11回 "光"機到来! Qコロキウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○Yosuke Tani, Hiroki Taniguchi, Takanori Morikawa, Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Unexpected dynamic rectification behavior in single-molecule junction of symmetrical stilbenes
3. 学会等名 Joint Symposium of JSPS-DST Bilateral Research Project "Charge- and Spin-Blockade in Ultrathin-Layers of Single Molecule Magnets" (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yosephin Dewiani Rahmayanti, Yosuke Tani, Zhijin Chen, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Synthesis and Single Molecule Conductance Measurement of NHeterocyclic Carbene Metal Complexes
3. 学会等名 Joint Symposium of JSPS-DST Bilateral Research Project "Charge- and Spin-Blockade in Ultrathin-Layers of Single Molecule Magnets" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○谷洋介、小川琢治
2. 発表標題 熱および機械刺激応答型ターンオンりん光を示すチエニルジケトン結晶
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 ○小村真央、谷洋介、小川琢治
2. 発表標題 無溶媒液体状態におけるヘテロ芳香族ジケトンの室温りん光とりん光サーモクロミズム
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 青山 智哉、小川 琢治、谷 洋介
2. 発表標題 ポリオキシメタレート/金属ポルフィリン錯体の合成と単分子電気伝導度測定
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 Yosuke Tani, Mao Komura, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Mechanoresponsive Turn-On of Organic Room-Temperature Phosphorescence
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 Yuki Miyoshi, Yosuke Tani, Makusu Tsutsui, Masateru Taniguti, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Single molecule conductance measurement of anthrone under acidic condition
3. 学会等名 The 67th JSAP Spring Meeting 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nunik Nurhayati, Zhijin Chen, Yosuke Tani, Ken-ichi Yamashita, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Large Stochastic Binary Fluctuation of Single Molecule Conductance of POM dithiols
3. 学会等名 The 67th JSAP Spring Meeting 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yosuke Tani, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Study toward controllable random signal generation based on chemical reactions
3. 学会等名 International Symposium for Neuromorphic Hardware Research (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷 洋介、小村真央、小川琢治
2. 発表標題 室温りん光メカノクロミズムを示す1,2-ジケトンの非対称化と物性制御
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻田 貴大 , 谷 洋介 , Zhijin Chen , 山田 亮 , 多田 博一 , 小川 琢治
2. 発表標題 イミダゾール誘導体における量子干渉効果の観測
3. 学会等名 第10回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷 洋介、寺崎守永、小村真央、小川琢治
2. 発表標題 チエニルジケトン誘導体の室温りん光メカノクロミズム
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chen Zhijin, Albert C. Aragonés, Ismael Diez-Perez, 谷 洋介, 山下 健一, 山田 亮, 多田 博一, 小川 琢治
2. 発表標題 プリンク法を用いた直交型ポルフィリン・イミドの単分子整流特性測定 と機械学習によるデータ解析
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小村真央, 谷 洋介, 小川 琢治
2. 発表標題 Effect of desymmetrization on the room-temperature phosphorescence of 1,2-diketone derivatives
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小村真央, 谷 洋介, 小川 琢治
2. 発表標題 ジ(2-チエニル)ジケトン誘導体のりん光メカノクロミズム
3. 学会等名 第40回光化学若手の会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷 洋介
2. 発表標題 金属を含まない有機分子のりん光メカノクロミズム
3. 学会等名 触媒有機化学セミナー
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/ogawa/

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