

令和 5 年 4 月 18 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05481

研究課題名(和文) プロトン-電子連動型安定有機中性ラジカルの設計と合成

研究課題名(英文) Design and Synthesis of Stable Organic Neutral Radical with Cooperative Proton-Electron Transfer

研究代表者

村田 剛志 (Tsuyoshi, Murata)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：40535358

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)：縮合多環構造を持つ有機中性ラジカルであるトリオキソトリアンギュレン(TOT)は、巨大な共役系と高対称性に由来する特異な電子構造に基づいて多彩な物性・機能を発現する。本研究では、開殻有機分子についての新しい学術的基礎の蓄積とそれらを基盤とする次世代有機電子材料の開発を目的として、TOT骨格周辺に水酸基を導入した新規誘導体の物質・物性開拓を行なった。TOT骨格周辺の位および位に水酸基をもつ誘導体を設計・合成し、中性ラジカル種を大気下でも安定な固体として単離することに成功した。また、水酸基の導入による電子スピン構造・酸化還元能に対する置換基効果、プロトン授受能を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機中性ラジカルは閉殻分子には見られない物性を示すことから、有機磁性体や生体中のスピンラベルなどの分野で広く研究されている。その中で電子スピンの共役骨格全体に広く分布するスピン非局在型ラジカルは、その広い共役系に基づいて様々な興味深い電子物性を示す。しかし、それらは設計・合成の困難さから研究例がごく少なく、その分子骨格はかなり限定的で物性・機能探索も基礎学術的なものに止まっている。本研究のような水素結合部位をもつスピン非局在型ラジカルの研究は、有機中性ラジカルの学術的基礎の蓄積ならびに、次世代電子材料の設計指針の道標として高い学術的および社会的意義を有すると確信している。

研究成果の概要(英文)：Trioxotriangulene (TOT), an organic neutral radical with a polycyclic structure, exhibits various physical properties and functions derived from a large  $\pi$ -conjugated system and high topological symmetry. In this study for the exploration of new phenomena and functions based on open-shell organic molecules, we designed and synthesized novel TOT derivatives having hydroxyl groups around the skeleton. The TOT derivatives having hydroxyl groups at the  $\alpha$ - and  $\beta$ -positions were successfully synthesized, and the neutral radical species were stable even under air. In addition, we clarified the substituent effects of the hydroxy groups on the electronic-spin structures and the redox abilities, and the proton transfer ability.

研究分野：物性有機化学

キーワード：有機中性ラジカル 縮合多環構造 分子間水素結合 水酸基 プロトン授受能

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役系有機分子は電子輸送能や光吸収・発光特性をはじめとする多彩な電子物性・機能を示す。その電子構造は柔軟で化学修飾や分子構造に対して敏感に変化するため物性や機能を自在に設計でき、さらに酸-塩基反応や小分子・イオン包摂、光照射といった様々な外部刺激に対して電子状態が摂動を受け、可逆的かつ明瞭な物性変化を示す。水素結合は極性官能基がプロトンを介して結びつく、高い方向性と分子認識能をもつ分子間相互作用であり、超分子化学やクリスタルエンジニアリングの分野で大きな役割を担っている。水素結合部位が適度なプロトン授受能をもつ場合、プロトンが2つの部位の間で双安定性を示し、そのダイナミクスを外部刺激により制御することができる。本研究者の研究グループは、プロトンのダイナミクスと  $\pi$  共役系での電子移動を協奏 (プロトン-電子連動) させることにより、キンヒドロ錯体で初めて実現された外部刺激に応答した複合的な電子物性 (図1) の深化・一般化に着目した物質開拓を行ってきた。これまでに、プロトンと電子の協奏的移動に基づく新しい分子システムの開発を目的として、新規な電子ドナー・アクセプター分子からなる電荷移動錯体に水素結合部位をもたせる分子設計を展開し、固体状態における各種の物性を見出してきた (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 183; *有機合成化学協会誌*, **2019**, *77*, 318)。

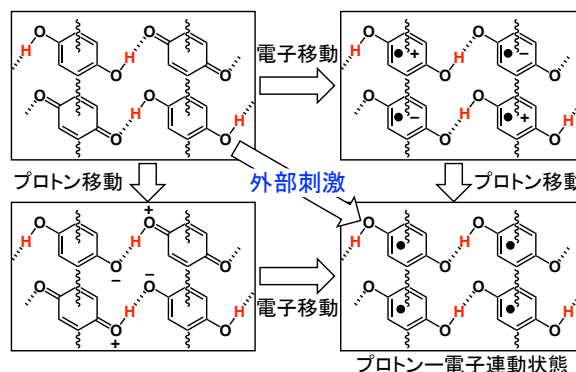


図1. キンヒドロ錯体(ヒドロキノ-ベンゾキノ錯体)におけるプロトン-電子連動型分子システム

不対電子をもつ有機分子、有機中性ラジカルは有機機能性材料の研究分野において有機磁性体や生体中のスピンラベルなどの研究に広く活用されてきた。本研究者らのグループは、ベンゼン環を三角形に縮環させた炭化水素骨格であるフェナレニルやトリアンギュレンと呼ばれる非ケクレ型開殻分子を対象とし、その中性ラジカル種の安定化やトポロジ-的対称性に基づく化学修飾により様々な新奇物性・機能を実現してきた。トリオキソトリアンギュレン (TOT) は、フェナレニルに二次元  $\pi$  拡張と酸素官能基を導入することで設計される中性ラジカルである (図2)。その電子スピンは  $25\pi$  共役骨格全体に非局在化し、立体保護がなくても室温・空気中でも安定に取り扱うことができる (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 922)。この中性ラジカルは有機分子としては非常に狭いフロンティア軌道エネルギー準位差 (SOMO-LUMO 差) と高対称性による LUMO 軌道の縮重のため、カチオン種からラジカルテトラアニオンに至る5段階5電子の酸化還元能を示す。申請者はこの多電子授受能に着目し、高容量・高サイクル特性を有する有機二次電池などを開発してきた (*ChemSusChem* **2021**, *14* 1377; *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 1218)。TOT は広い  $\pi$  共役平面での強い SOMO-SOMO 相互作用により一次元カラム (図3) を形成し、これを電子移動経路とする様々な導電物性を発現する (*npj Quantum Mater.* **2017**, *2*, 27; *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 47; *ACS Omega* **2019**, *4*, 17569)。また、TOT の三角形の炭素骨格の3つの頂点部 ( $\beta$  位) に置換基 R を導入するなど様々な化学修飾が可能であり、本研究者はこのことを活用してそのフロンティア軌道エネルギー準位や固体中における集積構造を制御し、様々な機能を開拓してきた。さらにこれらの研究成果を元に、TOT の多彩な電子物性に水素結合を介した外部刺激応答性を組み合わせることにより、動的かつ複合的な物性・機能を示す新しい分子システムの開拓が可能になると考えた。

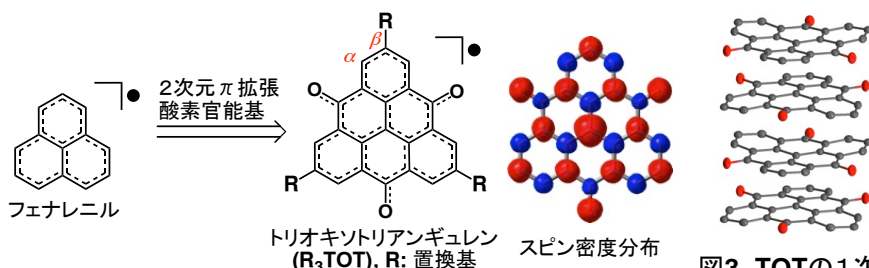


図2. TOTの分子構造と電子スピン密度分布

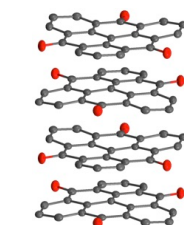


図3. TOTの1次元  $\pi$  積層カラム

## 2. 研究の目的

本研究では、水素結合能をもつ水酸基で修飾した TOT 誘導体を新たに分子設計した。水酸基は強い電子供与性基であり、フロンティア分子軌道エネルギーを上昇させる効果がある。TOT の SOMO の軌道係数は  $\beta$  位が大きく、LUMO は  $\alpha$  位が大きいため、置換位置を変えることで酸化還元能や光吸収特性に異なる電子の効果を示すことが予想される。さらに、 $\pi$  共役系に直接連結した水酸基は酸性置換基であり、プロトンの脱離・付加を起こす。このことは TOT 骨格の電

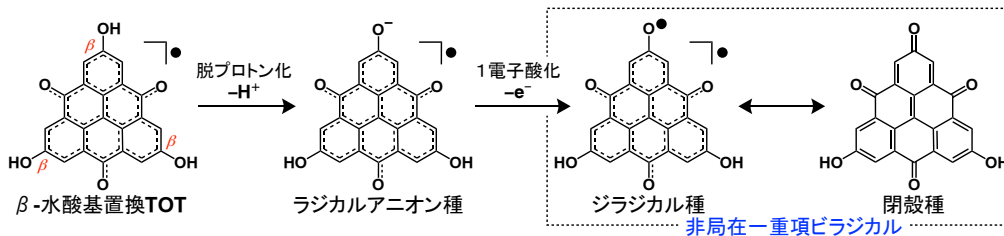


図4.  $\beta$ -水酸基置換TOTと脱プロトン化・酸化体の電子構造

子スピン構造や酸化還元能に大きく影響すると考えられ、酸性度や溶媒効果など様々な外部刺激に対して明瞭な応答性を示すことが期待される。例えば、 $\beta$ 位置換体について、脱プロトン化体をさらに一電子酸化することで、ジラジカル種と閉殻種が共鳴関係にある「非局在型一重項ビラジカル」の状態になると考えられる(図4右)。一方、 $\alpha$ 位置換体では、隣接するオキソ部位と分子内水素結合を介してプロトンを共有することができ、そのダイナミクスにより電子構造が大きく変化する可能性がある(図5)。さらに、水酸基は分子間で強い水素結合を形成することができ、結晶中で多次元的なネットワーク構造を構築し、固体物性を制御できると期待される。特に水素結合部位で温度や圧力などの外部刺激に応答してプロトン移動が発生し、プロトン-電子連動(図1)に基づく動的かつ複合的な物性の発現が期待される。本研究では、これら2つの結合様式をもつ水酸基導入TOT誘導体を合成し、その電子スピン物性や光物性を調べ、溶液および固体状態での外部刺激応答物性の開拓を目指した。

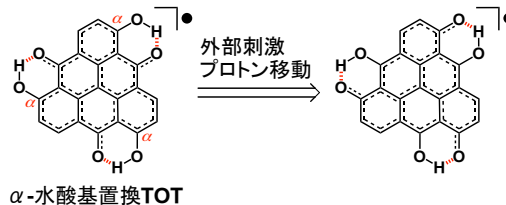


図5.  $\alpha$ -水酸基置換TOTとプロトンダイナミクス

### 3. 研究の方法

$\beta$ 位置換体は1~3個の臭素原子をもつTOT誘導体に対して遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応によりボロン酸体としたのちに、酸化剤により水酸基に変換する方法で合成した(図6 ルート①)。 $\alpha$ 位置換体はメトキシ基をもつベンゼン誘導体からトリフェニルメタン体を経由して縮合多環骨格を組み上げてメトキシ置換体 **2b** とし、最後に脱保護する方法で水酸基に変換する方法で **2a** を合成した(図6 ルート②)。いずれもモノアニオン塩をして単離したのち、適当な強さの酸化剤で1電子酸化することで中性ラジカルを得た。合成した誘導体について、モノアニオン塩あるいは中性ラジカル種において、電気化学測定や各種分光スペクトル測定、単結晶 X線構造解析を行うことで分子および電子構造を明らかにし、量子化学計算から得られた分子軌道エネルギーの変化と比較し、それぞれの置換位置での水酸基導入の効果を評価した。プロトン付加・脱離に伴う物性変化について、pH制御下での電子スペクトルにより調べた。

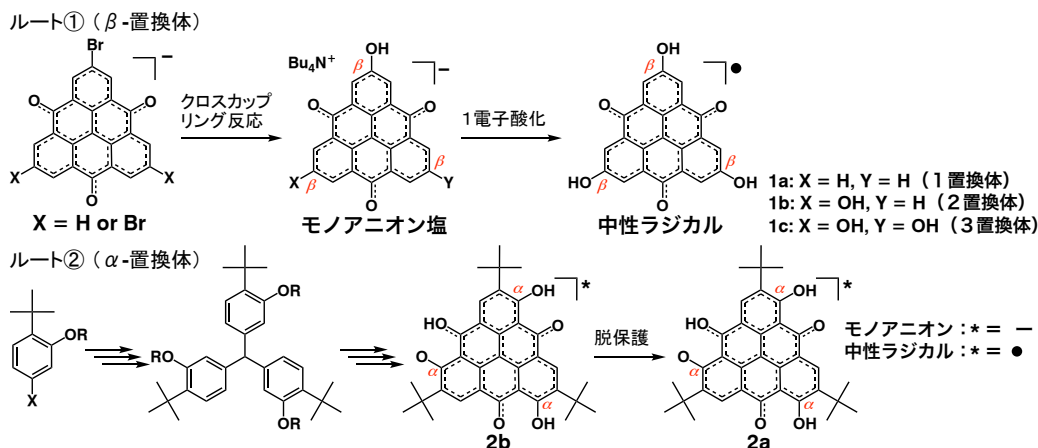


図6. 水酸基置換TOT 1 および 2 の合成方法

### 4. 研究成果

$\beta$ 位置換体については、TOT骨格周辺に1~3個の水酸基をもつ誘導体 **1a**, **1b**, **1c** をそれぞれ合成することに成功した(図6)。そのうち、1つの水酸基をもつ誘導体のモノアニオン **1a** についてはテトラブチルアンモニウム塩の単結晶 X線構造解析に成功し、分子間水素結合によるネットワーク構造を形成することを明らかにした(図7)。水酸基の導入数が増えるにつれてHOMOエネルギーが上昇した結果、電気化学測定では酸化還元電位が低電位シフトするとともに、電子スペクトルではHOMO-LUMO遷移に相当する吸収帯が段階的に長波長シフトする様子が見られた。また、これらのモノアニオン種を用いてpH可変電子スペクトル測定を行い、pH = 10~11付近で脱プロトン化が起こることを明らかにした。また、塩基性条件下では脱プロトン化に伴いHOMO-LUMO遷移がさらに長波長シフトし、3置換体 **1c**<sup>4-</sup> では1,000 nmを超える近赤外光領域に達していた(図8)。これらのモノアニオン塩を化学的に酸化して得られた中性ラ

ジカル  $1a^\bullet$ ,  $1b^\bullet$ ,  $1c^\bullet$  はいずれも大気中・室温でも安定であり、電子スペクトルからは  $\pi$  積層構造の形成に伴う近赤外光吸収帯(電荷移動吸収帯)が 1,000 から 2,000 nm にかけて観測された(図9)。また、赤外吸収スペクトルでは分子間で強い水素結合を形成していることも示唆された。現時点で単結晶 X 線構造解析は行っていないが、固体状態での電気伝導性やプロトン移動を伴う外部刺激応答物性に興味もたれる。さらに、 $\beta$  位置換体のモノアニオン種に塩基存在下でハロゲン化アルキルや塩化アシルを反応させることで様々な置換基に変換することにも成功した。

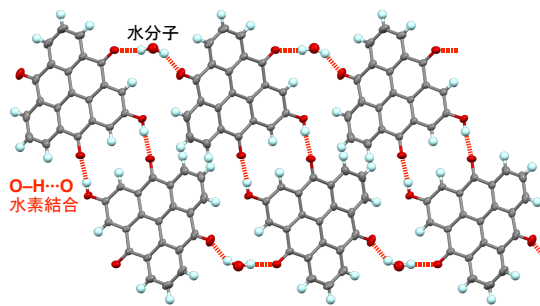


図7. モノアニオン  $1a^-$  のテトラブチルアンモニウム塩の結晶構造における水素結合ネットワーク

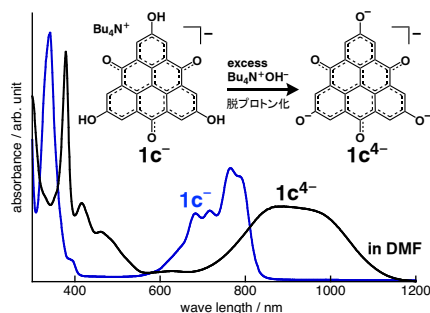


図8. モノアニオン  $1c^-$  および脱プロトン化体の溶液電子スペクトル

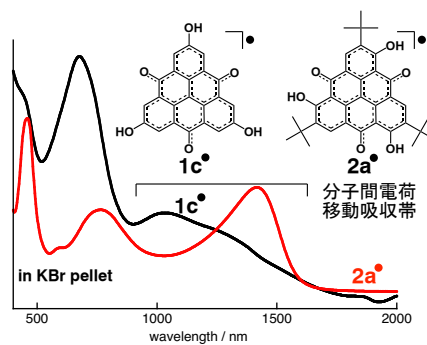


図9. 中性ラジカル  $1c^\bullet$ (黒線)および  $2a^\bullet$ (赤線)の固体電子スペクトル

$\alpha$  位置換体については、 $\beta$  位に *tert*-ブチル基を導入した誘導体  $2a$  の設計・合成に成功した(図6)。そのモノアニオン塩の単結晶 X 線構造解析および赤外光吸収スペクトルからは、図5に示すように分子内で水酸基と TOT 骨格のカルボニル基の酸素原子の間に強固な分子内水素結合を形成していることが示唆された。興味深いことに、 $\beta$  位置換体とは異なり  $\alpha$  位に水酸基を導入した場合は、強い塩基性条件下でも脱プロトン化を起こさなかった。これは上記の分子内水素結合が極めて強固であるためであると考えられる。このモノアニオン塩  $2a^-$  を用いた電気化学測定では、 $\alpha$  位に水酸基を導入したことでモノアニオンと中性ラジカル種間の酸化還元波が、対応する誘導体と比べて高電位側に大きくシフトしていた(図10)。これは水酸基が電子供与性置換基であることとは逆の挙動である。我々は、その原因は結晶構造で示された分子内水素結合に起因すると考え、水素結合を形成できない類縁体であるメトキシ置換体  $2b^-$  を調べ、 $2a^-$  とは異なり酸化還元電位が対応する誘導体とあまり変わらないことを明らかにした。これらの実験結果は、量子化学計算から予想された現象と良好な一致を示した。さらに中性ラジカル種  $2a^\bullet$  の合成・単離に成功した。この中性ラジカル種も大気中・室温でも安定であり、固体電子スペクトルからは電荷移動吸収帯に帰属される近赤外光吸収帯が 1,200 から 1,600 nm にかけて観測され、 $\pi$  積層を介して分子間で強く相互作用していることが示唆された(図9)。

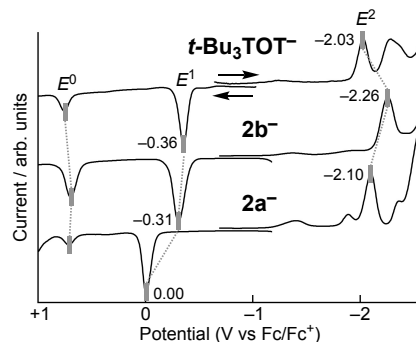


図10.  $\alpha$  位水酸基およびメトキシ置換TOT誘導体  $2a$ ,  $2b$  の微分パルスボルタメトリー(DPV)  $E^1$  の波がモノアニオンから中性ラジカル種への酸化還元波に帰属される。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9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 Tsuayoshi Murata, Yosuke Yamamoto, Akira Ueda, Tomoaki Ise, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Yasushi Morita	4. 巻 86
2. 論文標題 Synthesis and Physical Properties of Trioxotriangulene Having Methoxy and Hydroxy Groups at Positions: Electronic and Steric Effects of Substituent Groups and Intramolecular Hydrogen Bonds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10154-10165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c00880	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 Tsuayoshi Murata, Noriaki Asakura, Ryotaro Tsuji, Yuki Kanzaki, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Yasushi Morita	4. 巻 28
2. 論文標題 A Redox-Active Microporous Organosiloxane Containing a Stable Neutral Radical, Trioxotriangulene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202104447
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202104447	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 Tsuayoshi Murata, Shinji Nakanishi, Hideki Nakayama, Hiroshi Ito, Miwa Morita, Ryotaro Tsuji, Yasushi Morita	4. 巻 5
2. 論文標題 Rechargeable Batteries with 100% Cathode Active Materials - Conductive Vapor-Deposited Films of a Stable Organic Neutral Radical	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1218-1225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03574	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 Tsuayoshi Murata, Kenta Yoshida, Shuichi Suzuki, Akira Ueda, Shinsuke Nishida, Junya Kawai, Kozo Fukui, Kazuhiro Nakasuji, Yasushi Morita	4. 巻 24
2. 論文標題 Design and Synthesis of a C3 Symmetrical Phenalenyl Derivative with Three Oxo Groups by Regioselective Deoxygenation/Oxygenation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1033-1037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c04227	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 Murata, T.; Koide, T.; Nobukuni, H.; Tsuji, R.; Morita, Y.	4. 巻 21
2. 論文標題 2D Coordination Network of Trioxotriangulene with Multiple Redox Abilities and Its Rechargeable Battery Performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 4723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms21134723	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 -

1. 著者名 Ito, H.; Murata, T.; Fujisaki, M.; Tsuji, R.; Morita, Y.	4. 巻 14
2. 論文標題 High Capacity and Energy Density Organic LIB Based on Buckypaper with Stable Radical	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 1377-1387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202002851	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 Murata, T.; Yoshida, K.; Suzuki, S.; Ueda, A.; Nishida, S.; Kawai, J.; Fukui, K.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K.; Morita, Y.	4. 巻 28
2. 論文標題 Double- $\pi$ -Bonded Close-Shell Dimers and Peroxy-Linked Open-Shell Dimer Derived from a C3 Symmetric Trioxophenalenyl Neutral Diradical	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202201426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202201426	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17件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 村田剛志・山口紗和・森田 靖
2. 発表標題 トリオキソトリアングレン直鎖二量体の混合原子価塩の構造と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田剛志・鶴飼修作・奥田裕貴・森田 靖
2. 発表標題 縮合多環型開殻有機分子からなる 共役大環状オリゴマーの設計と合成
3. 学会等名 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsuji, R.; Murata, T.; Morita, Y.
2. 発表標題 Organic All-solid Bipolar Lithium-ion Battery using the Same Active Material for Both Electrodes
3. 学会等名 Pacifichem 2021 Congress (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Morita, Y.; Murata, T.; Kotsuki, K.; Ukai, S.; Tsuji, R.
2. 発表標題 Trioxotriangulene Neutral Radicals: From Molecular Conductor to Electrocatalyst
3. 学会等名 Pacifichem 2021 Congress (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田剛志・山口沙和・古川 貢・森田 靖
2. 発表標題 トリオキシトリアングュレン中性ラジカルのシグマ結合型二量体の電子スピン構造と物性
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 Murata, T.; Karasawa, M.; Morita, Y.
2. 発表標題 Conductive Mixed Valence Salts of Trioxotriangulene with Supramolecular Cations, K([18]crown-6)
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田 剛志・辻 良太郎・森田 靖
2. 発表標題 多段階酸化還元能をもつ中性ラジカル誘導体を用いた有機全固体電池
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北園春樹・村田剛志・森田 靖
2. 発表標題 キラル置換基を有するフェニレン架橋型T0Tダイマーの設計・合成と物性
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松井一真・村田剛志・森田 靖
2. 発表標題 ジアセチレン架橋型T0T 共役ダイマーの合成と物性
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 土井彩月・村田剛志・森田 靖
2. 発表標題 ベンゾ縮環型新規トリオキシトリアンギュレン誘導体の設計と合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡島佑成・村田剛志・森田 靖
2. 発表標題 インダノン縮環した新規トリオキシトリアンギュレン誘導体の設計と合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村田剛志
2. 発表標題 有機リチウムイオン二次電池における技術・研究開発の現状と今後の動向
3. 学会等名 R&D支援センター：技術者・研究開発者向けセミナー
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 村田剛志・森田 靖	4. 発行年 2022年
2. 出版社 株式会社技術情報協会	5. 総ページ数 12
3. 書名 有機リチウムイオン二次電池の新展開	

〔出願〕 計7件

産業財産権の名称 アントラキノン類活物質	発明者 平山航一郎・木薮敏 康・森田 靖・村田剛 志・伊藤 彩	権利者 三菱重工業株式 会社・学校法人 名古屋電気学園
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-208037	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 アントラキノン類活物質	発明者 平山航一郎・木薮敏 康・森田 靖・村田剛 志・伊藤 彩・岡田茂	権利者 三菱重工業株式 会社・学校法人 名古屋電気学園
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-208049	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 レドックスフロー電池	発明者 平山航一郎・木薮敏 康・森田 靖・村田剛 志 他5名	権利者 三菱重工業株式 会社・学校法人 名古屋電気学園
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-208064	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 アントラキノン類の製造方法	発明者 平山航一郎・木薮敏 康・森田 靖・村田剛 志・伊藤 彩・岡田茂	権利者 三菱重工業株式 会社・学校法人 名古屋電気学園
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-208081	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 レドックスフロー電池	発明者 平山航一郎・木薮敏 康・森田 靖・村田剛 志・伊藤 彩	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-108615	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 二次電池用電極	発明者 辻 良太郎・森田 靖・村田剛志	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-098768	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 芳香族化合物、混合物、超偏極用分子プローブ、代謝物、診断薬、誘導体化剤、ナフタレン誘導体、カテコール誘導体、及び化合物	発明者 根来誠・宮西孝一 郎・香川晃徳・森田 靖・村田剛志・寺内	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-111350	出願年 2022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
---------	---------