

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22547

研究課題名(和文)担持ナノ粒子触媒によるタンデム酸化を利用した環状アミンの脱水素型選択的分子変換

研究課題名(英文) Selective Dehydrogenative Molecular Transformation of Cyclic Amines via Tandem Oxidation Catalyzed by Supported Nanoparticles

研究代表者

谷田部 孝文 (Yatabe, Takafumi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：60875532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：担持金ナノ粒子触媒への環状アミン・酸素分子の同時吸着、それに伴う協奏的電子移動による特異な位置選択的アミン酸化を見出し、実際に未踏の高難度分子変換として、タンデム酸化を利用したアルキニル化やエナミノン合成といった環状メチレン基選択的位官能基化を開発した。また、担持ナノ粒子触媒による多点吸着や脱水素能を活かした、アミン酸化、タンデム酸化、選択的酸化の知見を応用し、脱水素芳香環形成反応によるヒドラジンを利用した選択的 first-order アニリン合成、アルコールを基質とした選択的酸化的エステル化を利用したシュウ酸ジエステル合成、といった新しい分子変換の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、担持金ナノ粒子触媒を利用し、基質の環状アミンの構造を基盤とした位置選択的分子変換に成功し、プロパルギルアミンやエナミノンといった構造を有する種々の新しい化合物を合成することができた。環状アミンは医薬品や天然物などの大半に含まれる構造であり、本研究は新しい医農薬品開発の効率化や従来の有用アミン化合物の効率的な合成につながると期待される。また、本研究によって初めて実現できた特異なアミン酸化の位置選択性は、金ナノ粒子上での協奏的電子移動により発現していることを明らかとし、新しい有機反応開発に対して担持ナノ粒子特有の触媒特性が有効であることを実証できたため、学術的にも意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have found unique regioselective cyclic amine oxidation via simultaneous adsorption of cyclic amines and molecular oxygen followed by concerted electron transfer on supported gold nanoparticle catalysts. In fact, we have successfully developed α -cyclic methylene selective functionalizations via tandem oxidation such as alkynylation and enamionone synthesis, which are unexplored highly difficult molecular transformations. In addition, based on the insights into amine oxidation, tandem oxidation, and selective oxidation through the multi-site adsorption and dehydrogenation ability of supported nanoparticle catalysts, we have succeeded in developing new molecular transformations such as selective primary aniline synthesis using hydrazine via dehydrogenative aromatization and oxalic acid diester synthesis using alcohols as the substrates via highly selective oxidative esterification.

研究分野：触媒化学、有機合成化学

キーワード：ナノ粒子触媒、協奏的電子移動、酸素酸化、アクセプターレス脱水素、金、パラジウム、C-H結合官能基化、アミン

1. 研究開始当初の背景

環状アミンは、天然に存在し様々な生物活性を示すアルカロイドに遍在する構造であり、アメリカ食品医薬品局 (FDA) が 2016 年から 2018 年に承認した新薬品の 50% 以上が環状アミン構造を有するほど製薬においてきわめて重要な化合物群である。したがって、環状アミンを母核構造として、位置選択的に、C-H 結合官能基化や C-N 結合切断を伴う開環といった直接酸化的分子変換を行うことができれば、従来医薬品合成ステップの大幅な削減や新しい医薬候補の効率的な創生が可能となる。しかし、環状アミンの直接酸化的分子変換では、生成する中間体イミンの安定性や位置選択性制御において根源的な課題がある。環状第二級アミンの酸化によって生成する中間体イミンは一般に不安定であり、容易に副反応の二量化・三量化が起こってしまう (*Nat. Chem.* **2018**, *10*, 165.). また、第三級アミンの酸化は一般的に段階的な一電子移動 (SET) と脱プロトンを伴い、脱プロトン過程において速度論的にメチル基選択性が発現するため、環状第三級アミンの環状メチレン基を選択的に酸化することはきわめて困難である (*J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1751.). こうした根源的な課題を解決し、未だ確立されていない触媒のかつ汎用的な環状アミンの直接酸化的分子変換を達成する新たな触媒システムの開発が必要である。また、ハロゲンなどの脱離基を利用した環境負荷の大きい古典的有機合成から脱却し、自在に C-H 結合や C-N 結合といった普遍的結合を触媒のかつ選択的に他の結合へ変換する環境調和型次世代合成への転換は、触媒化学・有機合成化学全体の発展においてきわめて重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高難度な環状アミンの位置選択的直接酸化的分子変換を環境調和型手法で達成することであり、担持ナノ粒子触媒によるタンデム酸化を利用した環状アミンの脱水素型選択的分子変換の開発を行った。担持ナノ粒子触媒は元来の脱水素能に加え、基質や中間体のナノ粒子上への多点吸着や、ナノ粒子を介した水素アクセプターへの協奏的な電子移動が可能であるほか、二元金属化、サイズ効果、担体の酸塩基・酸化還元、協奏的触媒作用などを利用して機能集積化が可能であり、タンデム酸化による種々の官能基化の実現も期待できる。さらに、タンデム酸化による選択的酸化的分子変換は環状アミン以外の基質においても重要であり、蓄積した知見を拡張し、脱水素芳香環形成反応を経る第一級アニリン合成や選択的酸化的エステル化を経るシュウ酸ジエステル合成といった他の有用分子変換の達成も目指した。

3. 研究の方法

上記のような担持ナノ粒子特有の機能を発現できるように触媒を設計・調製し、目的の反応に応じた機能を集積化・チューニングした。具体的には、表面に保護剤がなく 2-5 nm 程度の高活性なナノ粒子がしやすい析出沈殿法及び還元処理の手法をベースとして、担持ナノ粒子触媒を調製し、XRD、TEM、ICP-AES、XPS、HAADF-STEM、STEM-EDS、XAFS 等の種々のキャラクタリゼーションや触媒反応・反応機構解析などの知見から、金属種・担体・担持手法・還元手法などを変更し、それぞれの目的反応に対して最適な触媒の開発を目指した。目的の脱水素型分子変換は、空気中や酸素 1 気圧中において分子状酸素を酸化剤とした反応条件、もしくはアルゴン雰囲気のアクセプターレス反応条件で行い、GC、GC-MS、NMR 等によって化合物の定性・定量を行った。

4. 研究成果

(1) 第三級アミンのメチレン基選択的 α -アルキニル化反応

医薬品・天然物に遍在する第三級アミンに対して基本骨格を保持したまま分子修飾を行う酸化的 α 位 C-H 結合官能基化はきわめて有用な分子変換であり、位置選択性の制御が重要となる。本研究では、ヒドロキシアパタイト担持金ナノ粒子触媒 (Au/HAP) 及び ZnBr₂ 触媒により分子状酸素を酸化剤とした初の広範な第三級アミンのメチレン基選択的 α -アルキニル化によるプロパルギルアミンの合成を達成した (図 1)。環状第三級アミンにおいては、鎖状メチレン基やメチル基のアルキニル化はほとんど進行せず、環状メチレン特異的にアルキニル化が進行することを確認した。

1-methylpiperidine (1a) および phenylacetylene (2a) を基質とした α -アルキニル化反応を、種々の触媒を用いて検討した (表 1)。析出沈殿法および NaBH₄ 還元処理によって調製した Au/HAP (Au: 1.5wt%, 平均 Au ナノ粒子径: 5.1 nm) が α -メチレン基アルキニル化体 1-methyl-2-(phenylethynyl)piperidine (3aa) のみを選択的に生成し、 α -メチル基ア

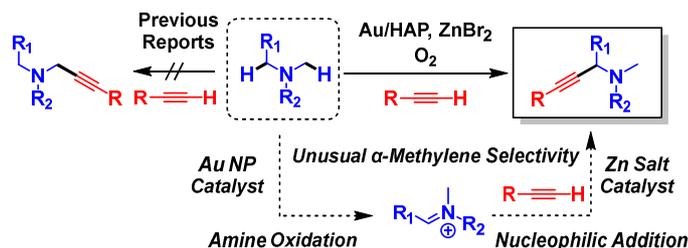
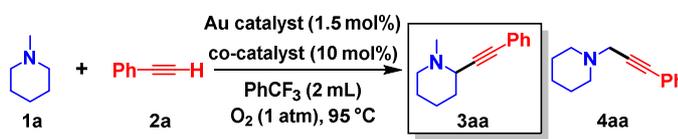


図 1. 第三級アミンのメチレン基選択的 α -アルキニル化.

ルキニル化体 1-(3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (**4aa**) が全く生成しないことを見出した (entry 1)。ZnBr₂ を **2a** の求核付加反応の助触媒として用いることで **3aa** の収率は選択性を保ったまま大幅に向上した (entries 2 and 11)。他の金属種は本反応系では助触媒として機能せず (entries 3–5)、Al₂O₃、CeO₂、TiO₂ 担体と比較して HAP 担体が最適であった (entries 6–8)。Ar 雰囲気では **3aa** の収率が劇的に低下し、**2a** が水素化されていたため、O₂ 雰囲気では分子状酸素が酸化剤となっていることが明らかとなった (entry 9)。種々の検討の結果、最適条件において、**3aa** のみを選択的に収率 82% で得ることに成功した (entry 10)。

本反応系は幅広い第三級アミン及びアルキンに適用可能であり (27 例以上)、鎖状メチレン基、鎖状ベンジル基、メチン基よりも環状メチレン基が、メチル基よりも鎖状メチレン基が、それぞれ優先的にアルキニル化された。熱時濾過や ICP-AES により Au/HAP は不均一系触媒として機能していることを確認しており、Au/HAP 触媒の再使用も可能である。ラジカルクロック・ラジカルスカベンジャーを用いた実験、重水素移動、速度論解析、速度論的同位体効果など、種々の詳細な実験を行い、担持 Au ナノ粒子触媒による第三級アミン酸化は酸素分子への協奏的二電子-プロトン移動によって進行しているために環状メチレン基選択性が発現していることが示唆された。本研究で達成したメチレン基選択的分子変換は、国内外において確立した手法のない新規反応であり、本研究によって初めて明らかになった Au ナノ粒子上での特異な酸化反応機構によって実現できたものであるため、アミン変換としてもナノ粒子の触媒作用としてもインパクトは非常に大きいものであると考えている。

表 1. α-アルキニル化における触媒効果。



entry	catalyst	co-catalyst	yield [%]	
			3aa	4aa
1	Au/HAP	none	18	<1
2	Au/HAP	ZnBr ₂	57	<1
3	Au/HAP	CuBr ₂	2	7
4	Au/HAP	FeCl ₃	<1	<1
5	Au/HAP	Ag(OTf)	<1	<1
6	Au/Al ₂ O ₃	ZnBr ₂	44	<1
7	Au/CeO ₂	ZnBr ₂	36	<1
8	Au/TiO ₂	ZnBr ₂	26	<1
9 ^[a]	Au/HAP	ZnBr ₂	6	<1
10 ^[b]	Au/HAP	ZnBr ₂	82	<1
11	none	ZnBr ₂	<1	<1

Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), **2a** (0.5 mmol), catalyst (Au: 1.5 mol%), co-catalyst (10 mol%), PhCF₃ (2 mL), O₂ (1 atm), 95 °C, 20 h. Yields were determined by GC. [a] Under Ar (1 atm). [b] **1a** (1 mmol), toluene (2 mL), 24 h.

(2) 第三級アミンのメチレン基選択的酸化的マンニッヒ反応を経るエナミノン合成

担持 Au ナノ粒子触媒による特異な環状メチレン基選択的アミン酸化能と、当研究室において開発してきた酸化的脱水素反応の知見を活かし、タンデム酸化反応によって、未踏の第三級アミンのメチレン基選択的酸化的マンニッヒ反応を経るエナミノン合成を試みた。種々の検討から、高収率でエナミノンを合成できる反応条件を見出した。今後、さらなる触媒の高機能化や基質適用性の拡大、反応機構の詳細な解析等を進める予定である。

(3) ヒドラジンを利用したアクセプターレス脱水素芳香環形成による第一級アニリン選択合成

アニリンは医薬品・農薬・染料などにおいて幅広く用いられる有用な化合物である。アニリンはニトロベンゼンの還元や、Buchwald–Hartwig カップリング・Chan–Lam–Evans カップリングといった芳香族化合物を基質とした反応により合成されてきたが、予備官能基化が必要であり、オルト/メタ/パラ配向性に置換基導入が制限されるという課題があった。近年、位置選択的な置換基導入が容易なシクロヘキサノンを基質とした脱水素芳香環形成反応による環境調和的なアニリン合成が注目されている。しかし、第一級アニリンの選択合成は還元的アミノ化による第二級アニリン生成が併発するためきわめて困難である。当研究室では、ヒドロキシルアミンと縮合して得られるオキシムを基質とした反応系 (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13821.) やスチレンを水素アクセプターとした反応系 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10893.) にて第一級アニリンの選択合成を開発してきたが、より環境調和的な第二級アニリンを生成しない単純脱水

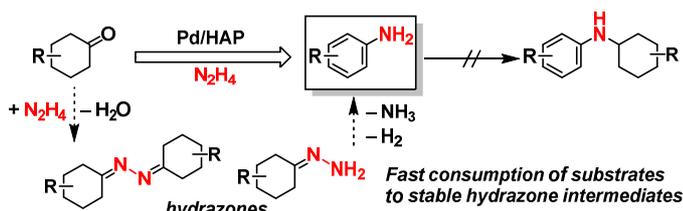


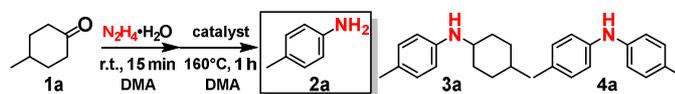
図 2. ヒドラジンを利用した第一級アニリン選択合成。

素型高選択的の第一級アニリン合成には至っていなかった。本研究では、ヒドラジンの求核性とヒドラゾン中間体の安定性を利用し、担持ナノ粒子触媒による脱水素型タンデム反応の知見を活かすことで、ヒドロキシアパタイト担持 Pd ナノ粒子触媒 (Pd/HAP) を用いた種々の第一級アニリンへの高選択的単純脱水素芳香環形成反応の開発に成功した (図 2)。

析出沈殿法および NaBH_4 を用いた還元処理により調製した種々の担持 Pd ナノ粒子触媒を用いて、4-methylcyclohexanone (**1a**) とヒドラジン-水合物からの *p*-toluidine (**2a**) 合成を検討した (表 2)。まず、触媒を加えずに *N,N*-dimethylacetamide (DMA) 溶媒中にて **1a** とヒドラジン-水合物を 15 分室温で攪拌すると、**1a** は全て転化し中間体のヒドラゾンが生成することを確認した。

その後、担持 Pd ナノ粒子触媒を加えて 160°C で反応を行うと、いずれの担持 Pd ナノ粒子触媒においても目的の **2a** が生成したが、特に Pd/HAP を用いた際に高収率・高選択率で **2a** を得た (entry 1)。塩基性担体では中間体や生成物の吸着に起因すると考えられる収率の低下 (entries 3 and 4)、酸性担体では第二級アニリンの生成や溶媒の DMA との反応 (entries 2, 5 and 6) が観測され、弱塩基性担体である HAP が本反応に適していた。本反応系は様々な官能基を有する基質に適用可能であり高選択的に種々の第一級アニリンを合成できた (18 例)。また、活性の低下はわずかに見られるものの触媒の再使用も可能であった。本触媒反応系は、アクセプターレス脱水素芳香環形成により第二級アニリンの生成を伴わずに選択的に第一級アニリンを合成できた初の報告であり、ヒドラゾン中間体を利用した新たな分子変換への展開も期待できる。

表 2. 第一級アニリン合成における触媒効果。



entry	catalyst	yield [%]		
		2a	3a	4a
1	Pd/HAP	87	<1	<1
2	Pd/Al ₂ O ₃	77	1	<1
3	Pd/CeO ₂	63	<1	<1
4	Pd/LDH	58	<1	<1
5	Pd/ZrO ₂	39	2	1
6	Pd/TiO ₂	3	4	<1
7 ^[a]	HAP	<1	<1	<1

Reaction conditions: (first step) **1a** (0.5 mmol), $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol), DMA (2 mL), r.t., open air, 15 min. (second step) catalyst (Pd: 3 mol% to **1a**), 160°C , Ar (1 atm), 1 h. [a] HAP (60 mg). Yields were determined by GC analysis using *n*-hexadecane as the internal standard.

(4) エチレングリコールからの選択的酸化的エステル化反応によるシュウ酸ジエステル合成

シュウ酸ジエステルは医薬品の合成中間体や化学発光試薬等に用いられる有用な物質である。既存のシュウ酸ジエステルの合成法は環境負荷が大きく、入手容易な基質を化学量論量のみ用い、副生成物が水のみとなるような高原子効率な触媒の合成が望まれる。酸化的エステル化は、アルコール酸化/ヘミアセタール生成/ヘミアセタール酸化を経る反応であり、酸素分子を酸化剤とすれば環境調和的なエステル化手法となるが、異種アルコールのうち一方のみを選択的に酸化することが困難であるため、アルコールを化学量論量のみ用いる酸化的エステル化の報告はほとんどない。また、エチレングリコールのようなビシナルジオールは酸化触媒に対してキレーションすることで触媒が失活することが多く、触媒的な酸化的エステル化は困難である。本研究では、タンデム酸化や選択酸化反応のこれまでの知見を活かした触媒設計により、 $\text{CuCl}/N,N,N',N'$ -テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)/1,5-ジメチル-9-アザノルアダマンタン-*N*-オキシド (DMN-AZADO) 触媒を用いることで、ビシナルジオールの一種であるエチレングリコールの酸化的エステル化による初の種々のシュウ酸ジエステル合成に成功した (図 3)。本反応は、酸素分子を酸化剤としており、化学量論比の様々な第一級・第二級アルコール (25 例) とエチレングリコールを基質として室温で高選択的に進行するきわめて環境調和的なエステル合成手法である。ここまで高選択的な分子間の脂肪族アルコールの酸化は他に類を見ず、強く基質が吸着しながらも触媒が失活せず高活性を示す触媒設計が選択酸化にきわめて有効であることを実証した反応系であり、今後の選択酸化における触媒開発に大きなインパクトを与えると考えられる。

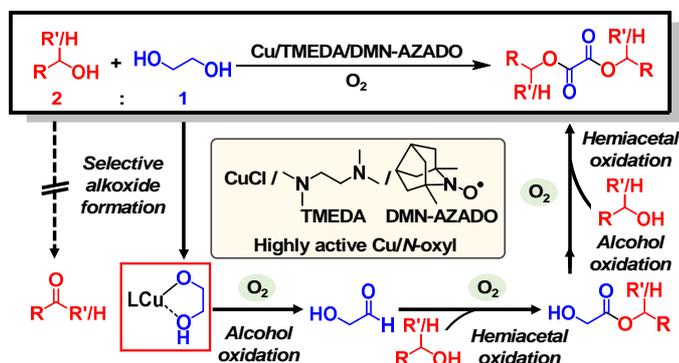


図 3. 酸化的エステル化によるシュウ酸ジエステル合成。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 1件）

1. 著者名 Lin Wei-Chen, Yatabe Takafumi, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 57
2. 論文標題 Selective primary aniline synthesis through supported Pd-catalyzed acceptorless dehydrogenative aromatization by utilizing hydrazine	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6530-6533
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1cc01686e	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 Takei Daisuke, Yatabe Takafumi, Yabe Tomohiro, Miyazaki Ray, Hasegawa Jun-ya, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 2
2. 論文標題 C-H Bond Activation Mechanism by a Pd(II)-(μ-O)-Au(0) Structure Unique to Heterogeneous Catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 394-406
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacsau.1c00433	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 Morino Yusuke, Yatabe Takafumi, Suzuki Kosuke, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 24
2. 論文標題 Cu/N-Oxyl-catalyzed aerobic oxidative esterification to oxalic acid diesters from ethylene glycol via highly selective intermolecular alcohol oxidation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 2017-2026
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1gc04001d	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14件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 谷田部孝文・水野哲孝・山口和也
2. 発表標題 金ナノ粒子及び亜鉛触媒による第三級アミンの -メチレン基選択的アルキニル化
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷田部孝文・山口和也
2. 発表標題 金ナノ粒子触媒による第三級アミンの特異な位置選択的酸化
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takafumi Yatabe
2. 発表標題 Development of Unprecedented Green Organic Transformations Based on Selectivity Control Specific to Heterogeneous Catalysts
3. 学会等名 ICAT International Symposium on Catalysis (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷田部 孝文, 森野 雄介, 鈴木 康介, 山口 和也
2. 発表標題 Cu/TMEDA/DMN-AZADO触媒を用いた酸化的エステル化による高選択的シュウ酸ジエステル合成
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daisuke Takei, Takafumi Yatabe, Tomohiro Yabe, Ray Miyazaki, Jun-ya Hasegawa, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Elucidation of active site and reaction mechanism of Pd/Au/CeO ₂ -catalyzed α , β -dehydrogenation of ketones
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 Takafumi Yatabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Unusual α -methylene selective alkynylation of tertiary amines enabled by gold nanoparticle catalysis
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Takei, Takafumi Yatabe, Xiongjie, Jin, Tomohiro Yabe, Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Aerobic α , β -desaturation of saturated carbonyl compounds using Pd-on-Au/CeO ₂ heterogeneous catalyst
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takafumi Yatabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Regiospecific α -Methylene Alkynylation of Tertiary Amines Enabled by Gold Nanoparticles-Catalyzed Concerted Hydride Transfer to O ₂
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Takei, Takafumi Yatabe, Xiongjie, Jin, Tomohiro Yabe, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Aerobic α , β -Dehydrogenation of Saturated Ketones Using CeO ₂ -Supported Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹井大輔, 谷田部孝文, 矢部智宏, 宮崎玲, 長谷川淳也, 山口和也
2. 発表標題 Pd/Au/CeO ₂ 触媒を用いたケトンの脱水素反応とその反応機構に関する検討
3. 学会等名 第54回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹井大輔, 谷田部孝文, 矢部智宏, 宮崎玲, 長谷川淳也, 山口和也
2. 発表標題 CeO ₂ 担持Pd-on-Au二元金属ナノ粒子触媒を用いた飽和ケトンの酸化的脱水素反応とその触媒活性点構造および反応機構に関する検討
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷田部孝文, 林威辰, 山口和也
2. 発表標題 Pdナノ粒子触媒によるヒドラジンを利用したシクロヘキサノンから1級アニリンへの選択的単純脱水素芳香環形成反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷田部孝文, 山口和也
2. 発表標題 金ナノ粒子触媒による協奏的ヒドリド移動を利用した第三級アミンのメチレン基選択的 アルキニル化
3. 学会等名 第118回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷田部孝文, 大山貴史, 竹井大輔, 矢部智宏, 山口和也
2. 発表標題 合金ナノ粒子触媒を用いた選択性制御によるアミンの単純脱水素型 酸素化
3. 学会等名 第25回JPIJSポスターセッション
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 位にメチレン基を有するアルキルアミンの - メチレン基変換用化合物、アミド類の製造方法、及びプロパルギルアミン類の製造方法	発明者 山口 和也・谷田部 孝文・荒牧 光紀	権利者 国立大学法人東 京大学・三菱ケ ミカル株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、2020-145861	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