

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23350047

研究課題名(和文) 二酸化炭素の資源化を指向する触媒的固定化反応の開発

研究課題名(英文) Research on CO₂ incorporation reactions for synthetic organic chemistry

研究代表者

山田 徹 (Yamada, Tohru)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：40296752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：銀触媒の存在下、二酸化炭素がプロパルギルアルコールに導入され、対応する環状カーボネートが得られる。本研究ではアルキン活性化を利用し炭素-炭素結合形成を伴う二酸化炭素固定化を試みた。アルキンを有するカルボニル化合物に塩基の存在下、二酸化炭素と反応させると、五員環ラクトンが得られた。この系をo-アルキニルアニリンに適用すると、アルキンに対しカルバミン酸アニオンが環化付加した、対応するベンゾキサジン-2-オンが得られた。塩基にDBUを用いると、4-ヒドロキシキノリン-2(1H)-オンが得られた。これは一次生成物に塩基が作用し、イソシアネート経由の分子内転位によることを赤外吸収スペクトルで確定した。

研究成果の概要(英文)：A silver/DBU catalyst system was developed for the effective synthesis of cyclic carbonate from the reaction of CO₂ with propargylic alcohols in high yields under mild conditions. We found that the catalytic amount of silver benzoate with MTBD was effective catalytic system and the corresponding lactone derivatives were obtained in high yields. It was found that a silver catalyst successfully promoted the incorporation of CO₂ into o-alkynylanilines to afford the corresponding benzoxazine-2-ones bearing Z exo-olefin at the activated C-C triple bond. In the presence of a catalytic amount of silver salt, various o-alkynylanilines were treated with carbon dioxide and DBU under mild reaction conditions to afford the corresponding 4-hydroxyquinolin-2(1H)-one derivatives in high yield. The key step is proposed as the generation of the isocyanate and the enolate through C-O bond cleavage and new C-C bond formation induced by deprotonation after formation of the benzoxazin-2-one.

研究分野：有機化学

キーワード：合成化学 触媒・化学プロセス 二酸化炭素 廃棄物再資源化

1. 研究開始当初の背景

地球の平均気温がかつてない上昇傾向にあるという「地球温暖化論」の根拠となる気温データの信憑性が最近疑われているが、大気中の二酸化炭素濃度が増加していることは事実であり、これが化石燃料にエネルギーを依存する人類の活動に起因することは認めざるをえない。化学的には炭化水素を酸化してエネルギーを解放し、究極的に最も酸化度が高い二酸化炭素を放出しており、化石燃料の燃焼や生命体の代謝、燃料電池まで同じ原理に基づいている。現代社会の豊かな生活は化石燃料の酸素酸化反応で解放されるエネルギーに多くを依存している。その代償に酸化状態の高い炭素化合物として、いわば廃棄物として二酸化炭素が放出されており、したがって二酸化炭素は、発電設備や製造プロセスなどさまざまなプラントから安価に供給されることが期待できる魅力的な C1 炭素源である。二酸化炭素自身の毒性は低く、気体のほか、液体でも固体でも取り扱いが容易である一方、反応性が低く、有機合成的に活用するためには、高温・高圧など過酷な反応条件の適用が不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究では基礎化学の立場から、還元過程を含む有機化学的な二酸化炭素の反応を追究し、炭素循環の可能性に化学的な理解を深めることを目的とする。

3. 研究の方法

これまでに、 π -ルイス酸として銀触媒により活性化されたプロパルギルアルコールは塩基共存条件においてガス状二酸化炭素と反応し、対応する環状炭酸エステルを生成することを報告した¹⁾。触媒金属種の詳細な検討の結果、銀(I)錯体を触媒として用いたところ、常圧から 10 気圧程度・室温から 50°C 程度の穏和な条件で末端プロパルギルアルコールの他、アルキル置換プロパルギルアルコールの反応への適用拡大に成功した。また極性溶媒を用いる反応条件によって、水酸基が二酸化炭素を捕捉して生成するカーボナート中間体が[3,3]-シグマトロピー転位を伴い、アレン中間体経由と考えられる生成物として α, β -不飽和カルボニル化合物に変換されることを見出した。この反応機構は、同位体標識の二酸化炭素ガスを用いた質量分析により確認した²⁾。これらの反応では塩基とし

て DBU が必要であることから、*N*-メチルピリミジンモデル塩基とする銀触媒系の理論的な取り扱いにより、幾何異性を説明する遷移状態の解明の他、溶媒の極性により環状炭酸エステルと α, β -不飽和カルボニルへの生成経路が制御されるという解釈に成功した³⁾。さらに適切な光学活性 Schiff 配位子の共存条件では、対称なビスプロパルギルアルコールの非対称化による触媒的不斉反応の結果、対応する環状炭酸エステルが光学活性体として得られる⁴⁾。

本研究では、銀塩触媒が炭素-炭素三重結合を効果的に活性化する特性を活用し、二酸化炭素の固定化反応のプロセスに組み込むことを検討した。特に、二酸化炭素分子中の炭素原子に対する、新たな炭素-炭素結合の生成を伴う形式の反応の開発を目指した。

一方、還元過程を含む二酸化炭素の固定化反応は重要な検討課題である。また筆者はこれまでにコバルト(II)錯体をヒドリド系還元剤とともに反応系において、対応するコバルト-ヒドリド中間体を想定する様々な形式の反応を報告した⁵⁾。特に水素化ホウ素ナトリウムを用いる還元系では、光学活性錯体触媒を用いると幅広い範囲のカルボニル化合物が高収率かつ高エナンチオ選択的に対応する光学活性第 2 級アルコールに変換される⁶⁾。この反応系は分析的手法と計算化学的手法により、コバルト-ヒドリド中間体を經由する機構であることを明らかにした⁷⁾。予備的な検討では、二酸化炭素はコバルト錯体共存条件では還元体が生成する。二酸化炭素との反応でも同様の還元作用を期待して検討を行った。

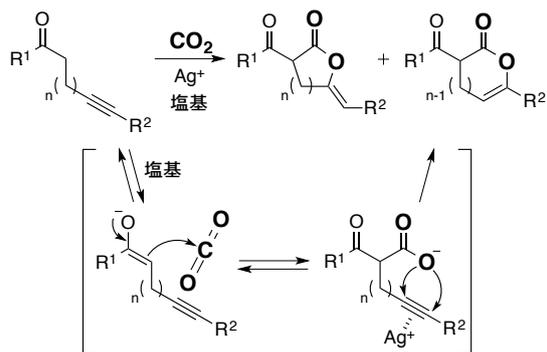
4. 研究成果

(1) 炭素-炭素結合生成反応を伴う二酸化炭素の固定化反応

まず銀触媒系を利用して本触媒系を炭素-炭素結合生成を伴う二酸化炭素の固定化へ適用した。適切な位置に炭素-炭素三重結合を有するエノラートに対して、銀触媒の存在条件で二酸化炭素を作用させると、二酸化炭素に対する求核付加反応の結果生成する β -ケトカルボキシラートは活性化された炭素-炭素三重結合に捕捉され、より安定な β -ケトラクトン誘導體として単離できる(図 1)。

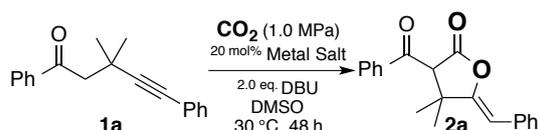
触媒金属種、反応溶媒、共存塩基について詳細に検討した結果、MTBD を用いた場合に

図1 エノラートによる二酸化炭素捕捉



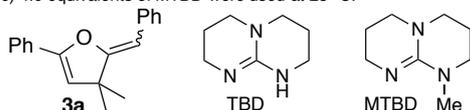
良好な収率で生成物が得られた。さらに、溶媒検討を含めた反応条件の詳細な最適化の結果、ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒中、基質に対し4当量のMTBDを用いる条件を設定した。得られた最適条件の下、種々の基質への適用を行った(表1)。また、得られた生成物のオレフィン部位の幾何異性は、X線結晶構造解析により、Z体であることが確認された。

表1 基質一般性の検討



Entry ^{a)}	Metal salt	Base	Solvent	Yield / % ^{b)}	
				2a	3a
1	None	DBU	DMSO	0	0
2	Pd(OAc) ₂	DBU	DMSO	trace	0
3	Cu(OTf) ₂	DBU	DMSO	0	0
4	AuCl	DBU	DMSO	0	0
5	AuCl / AgOBz	DBU	DMSO	0	0
6	AuCl ₃	DBU	DMSO	trace	13
7	AgOBz	DBU	DMSO	40	5
8	AgOBz	TBD	DMSO	7	—
9	AgOBz	MTBD	DMSO	48	6
10	AgOBz	MTBD	DMF	72	4
11 ^{c)}	AgOBz	MTBD	DMF	91	4

a) Reactions were carried out in 1.0 mL of solvent with 0.125 mmol of substrate **1a** in the presence of metal salt (20 mol%) and 2.0 equivalents of base under 1.0 MPa CO₂ pressure. [b] Isolated yields. c) 4.0 equivalents of MTBD were used at 25 °C.



(2) *o*-アルキルアニリン誘導体への二酸化炭素固定化反応

ベンゾオキサジン-2-オン誘導体は医薬品などの基本骨格となり得る重要な化合物群の一つとして注目されてきたにも関わらず、合成方法は限られていた。そこで、本触媒系を6員環化合物の合成に適用、出発物質として *o*-アルキルアニリンを用いると銀触媒

により活性化されたアルキンへのアンチ付加を経て、Z体のエキソオレフィンを有するベンゾオキサジン-2-オン誘導体を得られる。反応条件の最適化の結果、表に示すように幅広い基質に対して本反応が適用可能であることが明らかになった(表2)。

表2 基質一般性の検討

Entry	Temp. / °C	Product	Yield / % ^{a)}
1	20		97
2	20		97
3	40		96
4	20		96
5	20		87
6	20		90
7	40		87
8	20		85
9	60		80
10	40		86
11	20		99
12	20		92
13	20		99

^{a)} Isolated yield.

ところが第1級 *o*-アルキルアニリンにはDBUは塩基として強過ぎるようで、対応するベンゾオキサジン-2-オンが全く得られない。検討の結果、DABCOを塩基として用いることにより、目的のベンゾオキサジンが得られることがわかった(表3)。

表3 基質一般性の検討



Entry	Product	Yield / % ^{a)}
1		85
2		78
3 ^{b)}		75
4		87
5		61
6 ^{c)}		31

^{a)} Isolated yield. ^{b)} 10 mol% of silver(II) picolinate was used instead of AgOAc. ^{c)} The reaction was carried out with 20 mol% of AgOAc without DABCO.

(3) 銀塩の触媒的アルキン活性化および転位反応による第1級 *o*-アルキルアニリン誘導体への二酸化炭素固定化反応

前節で述べたように、*o*-アルキルアニリンへの二酸化炭素固定化反応は DBU 存在下で二酸化炭素と反応させると、生成物は転位生成物の 4-ヒドロキシキノリン-2(1*H*)-オンであった。この転位生成物は、DBU の作用によりベンゾオキサジン-2-オンが一旦開環し、イソシアナートおよびエノラートが中間体として生成、エノラート (カルボアニオン) によるイソシアナートへの求核攻撃による閉環を経て生成したと考えられる (図 2)。そこで、本反応を *o*-アルキルアニリンおよび二酸化炭素を反応剤とする 4-ヒドロキシキノリン-2(1*H*)-オンの新規効率的合成法であると捉え、反応条件の検討および反応機構の解析を行った。

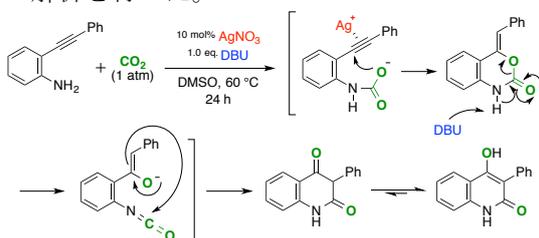


図 2 イソシアナート経由の転位反応機構

表 4 基質一般性の検討

Entry	Product	Yield / % ^a
1		97
2		82
3		99
4		98
5		90
6		84
7		85
8		99
9		75
10		69
11		96
12		98
13		91
14		98
15		97
16		92

^a Isolated yield.

反応条件最適化の結果、表 4 に示すように幅広い基質に対して本反応が適用できるこ

とが明らかになった。

(5) 銀塩の触媒的アルキン活性化と転位反応によるテトラミン酸の新規合成法

次に、エノラートおよびイソシアナートの発生を鍵とする開環・閉環による転位反応を 5 員環化合物に適用し、第 1 級プロパルギルアミンに対する反応によって、対応するテトラミン酸が得られると考えた。反応条件最適化の結果、種々の第 1 級プロパルギルアミンと二酸化炭素の反応でテトラミン酸が得られた (表 5)。

表 5 基質一般性の検討

Entry	X / mol%	Y / eq.	Product	Yield / % ^a
1	0.5	2.0		96
2	0.5	2.0		49
3	0.5	2.0		90
4	10	1.0		85
5 ^b	10	2.0		58
6	0.5	2.0		87
7	0.5	2.0		96
8	10	1.0		90
9	10	1.0		84
10	0.5	2.0		90
11	10	2.0		91
12 ^c	10	2.0		91

^a Isolated yield. ^b DMSO was used instead of MeCN. ^c Reaction mixture was exposed to 1.0 MPa of CO₂ without DBU for 1 h, then added DBU and stirred for 6 h.

(6) 総括

以上のように本研究では、炭素-炭素三重結合の活性化を銀触媒で効果的に行うことにより、二酸化炭素を捕捉して炭素源として利用し、種々の複素環化合物の新しい合成反応を開発することに成功した。特に、二酸化炭素分子中の炭素原子に対する新たな炭素-

炭素結合の生成を伴う反応に関して、転位反応を含む新しい反応形式を提案した。

(7) 引用文献

- 1) W. Yamada, Y. Sugawara, H. M. Cheng, T. Ikeno, and T. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2604-2607.
- 2) Y. Sugawara, W. Yamada, S. Yoshida, T. Ikeno, and T. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12902-12903.
- 3) S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Sugawara, W. Yamada, H.-M. Cheng, K. Fukui, K. Sekine, I. Iwakura, T. Ikeno, and T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 698-717.
- 4) S. Yoshida, K. Fukui, S. Kikuchi, and T. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4072-4073.
- 5) T. Mukaiyama, S. Isayama, S. Inoki, K. Kato, T. Yamada, T. Takai, *Chem. Lett.* **1989**, 449-452; K. Kato, T. Yamada, T. Takai, S. Inoki, S. Isayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 179-186; S. Isayama, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1989**, 2005-2008.
- 6) T. Nagata, K. Yorozu, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2145-2147; T. Yamada, T. Nagata, K. D. Sugi, K. Yorozu, T. Ikeno, Y. Ohtsuka, D. Miyazaki, T. Mukaiyama, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4485-4509.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- (1) Cobalt-Catalyzed Reductive Carboxylation on α,β -Unsaturated Compounds with Carbon Dioxide, C. Hayashi, T. Hayashi, and T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, in print. DOI: 10.1246/bcsj.20150043
- (2) Novel Method of Tetramic Acid Synthesis: Silver-Catalyzed Carbon Dioxide Incorporation into Propargylic Amine and Intramolecular Rearrangement, T. Ishida, R. Kobayashi, and T. Yamada, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2430-2433. DOI: 10.1021/ol500806u
- (3) Silver-catalyzed Efficient Synthesis of Vinylene Carbonate Derivatives from Carbon Dioxide, R. Ugajin, S. Kikuchi, and T. Yamada, *Synlett* **2014**, *25*, 1178-1180. DOI: 10.101055/s-0033-1341047
- (4) Cobalt-Catalyzed Reductive Carboxylation on α,β -Unsaturated Nitriles with Carbon Dioxide, C. Hayashi, T. Hayashi, S. Kikuchi and T. Yamada, *Chem./Lett.* **2014**, *43*, 565-567. DOI: 10.1246/cl.131163
- (5) Carbon Dioxide Incorporation into Alkylenic Compounds Mediated by Silver Catalyst, S. Kikuchi and T. Yamada, *The Chemical Record* **2014**, *14*, 62-69. DOI: 10.1002/tcr.201300025
- (6) Silver-Catalyzed C-C Bond Formation with Carbon Dioxide: Significant Synthesis of Dihydroisobenzofurans, K. Sekine, A. Takayanagi, S. Kikuchi, and T. Yamada, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11320-11322. DOI: 10.1039/C3CC47221C
- (7) Efficient Preparation of 4-Hydroxyquinolin-2(1*H*)-one Derivatives with Silver-Catalyzed

Carbon Dioxide Incorporation and Intramolecular Rearrangement, T. Ishida, S. Kikuchi, and T. Yamada, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3710-3713. DOI: 10.1021/ol401571r

- (8) Silver-Catalyzed Incorporation of Carbon Dioxide into *o*-Alkynylaniline Derivatives, T. Ishida, S. Kikuchi, T. Tsubo, and T. Yamada, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 848-851. DOI: 10.1021/ol303534w
- (9) Catalytic C-C Bond Formation with Carbon Dioxide by Silver Catalyst, S. Kikuchi, K. Sekine, T. Ishida, and T. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6989-6992. DOI: 10.1002/anie.201201399 **Hot Paper**
- (10) Silver-Catalyzed Carbon Dioxide Incorporation and Rearrangement Reaction on Propargylic Derivatives, S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Sugawara, W. Yamada, H.-M. Cheng, K. Fukui, K. Sekine, I. Iwakura, T. Ikeno, and T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 698-717. DOI: 10.1246/bcsj.20110078

Bull. Chem. Soc. Jpn. Award

[学会発表] (計 23 件)

- (1) Silver-Catalyzed C-C Bond Formation with Carbon Dioxide, T. Yamada, International Conference on Organometallic Chemistry 2014 (ICOMC), ロイトン札幌, 北海道札幌市, 2014 年 7 月 15 日.
- (2) 二酸化炭素を用いる α,β -不飽和ニトリルのコバルト(II)触媒還元的カルボキシル化反応, 林 知佳・林 卓夫・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第 94 春季年会 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市千種区, 2014 年 3 月 27 日.
- (3) 銀触媒によるアルキンの活性化を利用するケトン化合物に対する炭素-炭素結合形成を伴う二酸化炭素固定化反応, 関根康平・石田智信・高柳綾乃・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第 94 春季年会 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市千種区, 2014 年 3 月 27 日.
- (4) 銀塩の触媒的アルキン活性化および分子内転位によるアルキルアミン誘導体への二酸化炭素固定化反応 (2), 石田智信・小林 遼・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第94春季年会 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市千種区, 2014年3月27日.
- (5) 銀塩の触媒的アルキン活性化および分子内転位によるアルキルアミン誘導体への二酸化炭素固定化反応 (1), 石田智信・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第94春季年会 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市千種区, 2014年3月27日.
- (6) コバルト錯体触媒を用いる α,β -不飽和ニトリルの二酸化炭素による還元的カルボキシル化反応 (1), 林 卓夫・林 知佳・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市, 2013 年 3 月 24 日.
- (7) コバルト錯体触媒を用いる α,β -不飽和ニトリルの二酸化炭素による還元的カルボキシル化反応 (2), 林 卓夫・林 知佳・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津

- 市, 2013年3月24日.
- (8) 銀触媒による炭素-炭素三重結合の活性化を利用する二酸化炭素の固定化, 菊地 哲・関根康平・石田智信・山田 徹, 日本化学会第93春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市, 2013年3月24日.
- (9) 銀触媒による炭素-炭素三重結合の活性化を鍵工程とする第2級プロパルギルアルコールへの二酸化炭素固定化反応, 宇賀神 理恵・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第93春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市, 2013年3月24日.
- (10) 銀触媒による炭素-炭素三重結合の活性化を鍵工程とする *o*-アルキニルアニリン誘導体への二酸化炭素固定化反応, 石田智信・菊地 哲・坪 龍志・山田 徹, 日本化学会第93春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市, 2013年3月24日.
- (11) 銀触媒によるアルキンの活性化を鍵工程とする二酸化炭素との炭素-炭素結合形成反応(1), 関根康平・石田智信・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第93春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市, 2013年3月24日.
- (12) 銀触媒によるアルキンの活性化を鍵工程とする二酸化炭素との炭素-炭素結合形成反応(2), 高柳綾乃・関根康平・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第93春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市, 2013年3月24日.
- (13) Silver-Catalyzed Carbon Dioxide Incorporation Reaction on Alkyne Derivatives, T. Yamada, XXV International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC), Lisbon, ポルトガル, 2012年9月6日.
- (14) 銀触媒によるアルキンの活性化を鍵工程とする二酸化炭素固定化反応:炭素-炭素結合形成反応(1), 石田智信・関根康平・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第92春季年会, 慶應義塾大学, 横浜市港北区, 2012年3月28日.
- (15) 銀触媒によるアルキンの活性化を鍵工程とする二酸化炭素固定化反応:炭素-炭素結合形成反応(2), 関根康平・石田智信・菊地 哲・山田 徹, 日本化学会第92春季年会, 慶應義塾大学, 横浜市港北区, 2012年3月28日.
- (16) 銀触媒によるアルキンの活性化を鍵工程とする二酸化炭素固定化反応:プロパルギルアルコール誘導体との反応, 菊地 哲・関根康平・山田 徹, 日本化学会第92春季年会, 慶應義塾大学, 横浜市港北区, 2012年3月28日.
- (17) 触媒的不斉合成反応2題(1)コバルト錯体触媒による不斉ボロヒドリド還元反応の新展開(2)銀触媒による二酸化炭素の不斉固定化反応, 山田 徹, 触媒学会横浜地区講演会, 東京工業大学, 横浜市緑区, 2012年1月24日.
- (18) Silver-Catalyzed Enantioselective CO₂ Incorporation into Bispropargylic Alcohols, T. Yamada, Catalysis and Fine Chemicals 2011, 奈良県奈良市, 2011年12月6日.

- (19) Silver-Catalyzed Enantioselective CO₂ Incorporation into Bispropargylic Alcohols, T. Yamada, 10th International Symposium on organic Reactions, 慶應義塾大学, 横浜市港北区, 2011年11月25日.
- (20) 銀触媒による二酸化炭素の不斉固定化反応, 山田 徹, 第108回触媒討論会, 北見工業大学, 北海道北見市, 2011年9月20日.
- (21) Silver-Catalyzed Enantioselective CO₂ Incorporation into Bispropargylic Alcohols, T. Yamada, 14th Asian Chemical Congress 2011, Bangkok, タイ王国, 2011年9月8日.
- (22) Silver-Catalyzed Enantioselective CO₂ Incorporation into Bispropargylic Alcohols, T. Yamada, Pre-Symposium at Siem Reap, 14th Asian Chemical Congress 2011, Siem Reap カンボジア, 2011年9月4日.
- (23) Silver-Catalyzed Enantioselective Carbon Dioxide Incorporation into Bispropargylic Alcohols, T. Yamada, OMCOS16, 上海, 中華人民共和国, 2011年7月25日.

[図書] (計1件)

- (1) 銀触媒を用いる炭素-炭素三重結合の活性化を鍵工程とする二酸化炭素の固定化, 菊地 哲・山田 徹, 二酸化炭素の直接利用最新技術, 第2編 二酸化炭素直接利用技術の新展開 第2章 二酸化炭素直接利用による有機酸などの合成技術, pp. 187-200 (2013).

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 複素環化合物の製造方法

発明者: 石田智信・菊地 哲・坪 龍志・山田 徹

権利者: 慶應義塾

種類: 特許

番号: 特願 2013-105764/特開

2013-227349

出願年月日: 2013年5月20日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等: ありません

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 徹 (YAMADA, Tohru)

慶應義塾大学理工学部化学科 教授

研究者番号: 4 0 2 9 6 7 5 2

(2) 研究分担者

ありません。

(3) 連携研究者

ありません。