

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2012～2016

課題番号：24225002

研究課題名(和文) 普遍結合の自在変換に基づく機能性分子創製法の革新

研究課題名(英文) Development of New Methods for Construction of Organic Functional Materials Based on Selective Transformation of Ubiquitous Bonds

研究代表者

三浦 雅博(Miura, Masahiro)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20183626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 167,700,000円

研究成果の概要(和文)：普遍結合としての炭素-水素結合の活性化と切断を伴う直接的有機分子変換のための高性能触媒の開発を目指し、ロジウム錯体及びパラジウム錯体の配位子検討を行った。その結果シクロペンタジエン系配位子やリン系配位子の修飾を行うことによって、触媒活性の向上や反応基質適用範囲の拡張に成功した。また安価な銅やニッケルの触媒としての利用も検討し、これらの金属ではじめて可能となるカップリング反応も開発した。開発した触媒系を用い、適切な官能基をもつ芳香族化合物やヘテロ芳香族化合物のアルケンやアルキンとのカップリング反応により様々な電子共役化合物の合成を行い、半導体特性や固体発光特性を示す新規化合物を創出した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop new, high performance catalysts for the direct transformation reactions of organic compounds through cleavage of C-H bonds as ubiquitous chemical bonds, various ligands have been examined for rhodium and palladium complexes. It has been found that using elaborated cyclopentadienyl and phosphorous ligands allows to improve their catalytic activity and to significantly expand the scope of applicable substrates. In addition, the utilization of cheap and abundant metals including copper and nickel as catalysts has also been examined, and a variety of unique transformations have been developed. Consequently, we have synthesized various pi-electron conjugated compounds with the developed catalyst systems and found a range of new interesting compounds that show semiconducting and solid state-luminescent properties.

研究分野：有機合成化学

キーワード：合成化学 普遍結合活性化 カップリング反応 有機機能性材料

1. 研究開始当初の背景

近年、炭素-水素結合ならびに炭素-炭素結合に代表される普遍結合の活性化の化学は、新しい効率的な次世代型分子変換法として注目を集め、国内外を問わず最も活発に研究が行われている分野の一つである。我々は草分け的グループの一つとしてこの分野を先駆的に推進してきた。特に、配向基・脱離基制御ならびに酸化変換を含む独自の手法を用いて芳香環上の普遍結合を触媒的に活性化し、新たなパイ共役系を構築する斬新かつ有用な反応を多数開発してきた。代表的なものとして、ハロゲン化アリールを利用するマルチアリール化やアルキン、アルケン等の不飽和化合物を用いた縮環反応が挙げられる。また、一方で近年の元素戦略の指針に則り、安価で取り扱い容易な第一周期の遷移元素の積極的な利用を図ってきた。その結果、銅やニッケルの錯体が特に複素環化合物の炭素-水素結合直接変換反応に対して貴金属触媒と同等、もしくはそれ以上の活性を示すことを見出してきた。これらの反応を駆使し、通常の方法では多段階を要する、あるいは合成困難なオリゴアリール化合物を、入手容易な出発物質から一度の処理で一挙に得ることができ、それらの誘導体が固体強ケイ光特性や電荷輸送特性を示すことから、実用面での有用性が期待される状況にある。

2. 研究の目的

芳香環や複素環が高度に連結もしくは縮環したパイ共役化合物が半導体特性や発光特性をはじめとする多様な性質を示すことから、次世代を担う有機機能性材料として近年多方面から多くの期待が寄せられている。それに伴い、これら一連の化合物の効率的な合成法の開発が極めて重要な課題となっている。本研究では、この要請に応えるべく、普遍結合の自在変換に基づく新しい高効率パイ共役拡張法の開発を中心に、以下の研究を展開する。

(1) 高性能触媒系の創出と基質適用範囲の拡張：新規な高活性単一金属触媒の開発とともに異種二金属ないし二核の共同作用に基づく新たな触媒系を創出し、基質適用範囲を大幅に拡張する。

(2) 第一周期遷移金属の活用：安価な銅、ニッケル、マンガンを中心とした第一周期遷移金属触媒を積極的に利用し、貴金属系触媒を用いても未だ困難な炭素結合形成法の開発を行う。

(3) 新規有機機能性材料の創製法の開発：これまでに見出した手法ならびに(1)、(2)で得られる知見を有機的に結びつけ、複素環ならびに炭素環を核とする有機半導体や発光材料などの新規パイ共役有機機能性材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

(1) これまで見出してきた Rh(III)触媒が

有するシクロペンタジエニル(Cp)系配位子に対し、電子的ならびに立体的チューニングを施すことで、これまで適用できなかった配向性官能基の利用を目指す。これにより、基質適用範囲の大幅な拡張を行い、合成可能な物質群を飛躍的に増大させる。加えて、適切な架橋型配位子を取り入れることで異種二金属共同触媒系を構築し、従来系を大幅に上回る高活性触媒系を生み出す。

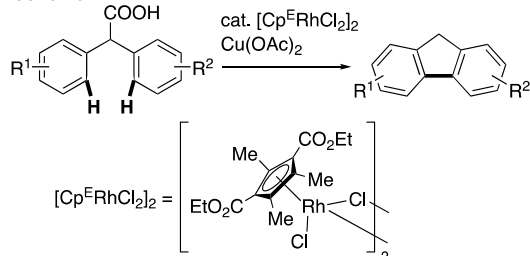
(2) 貴金属触媒系を用いても、今なお挑戦的とされる、二つの反応基質の炭素-水素結合切断を経る脱水素型ピアリールカップリング反応の開発に挑む。主に安価かつ毒性の低い銅塩を中心に検討を行う。また、末端酸化剤としては分子状酸素を積極的に利用し、副生成物が水のみとなる、環境調和型ピアリールカップリング法の開発を目指す。一方で、ニッケルやマンガン塩等、他の第一周期遷移金属の活性を詳細に調査することで、貴金属触媒系の単なる代替にとどまらない、第一周期遷移金属特有の機能を開拓する。

(3) これまで開発してきた我々独自の直截的分子変換法、ならびに上記の課題(1)および(2)で開発された手法を利用し、機能発現が期待される有機分子の創成に挑む。具体的にはチオフェン類やアセニないしフェナセン類を中心とする芳香族複素環および炭素環を中心骨格に含む高度パイ共役分子を設計・合成し、その機能評価を行う。

4. 研究成果

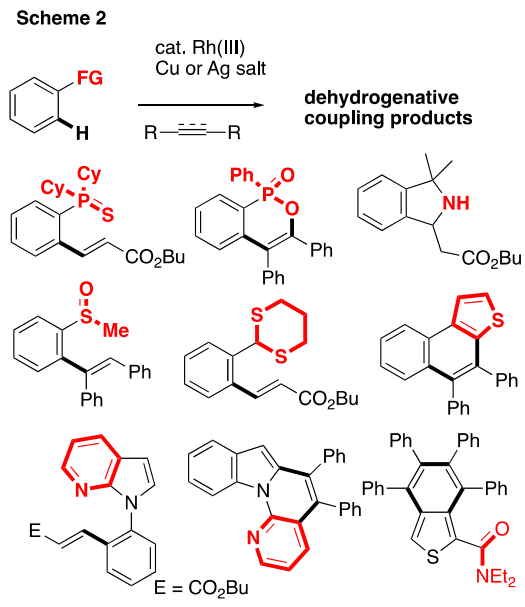
(1) 高性能触媒系の創出と基質適用範囲の拡張：これまでに見出してきた Cp^{*}Rh(III)触媒に関して、新規 Cp 配位子の開発により新たな触媒反応を見出すに至った。すなわち、Cp^{*}環上の二つのメチル基を電子求引性基であるエトキシカルボニル基に置換した配位子 Cp^Eを支持配位子とする Rh 錯体 [Cp^ERhCl₂]₂ を用い、これを触媒とする 2,2-ジアリール酢酸類の二種の C-H 切断を伴う分子内脱水素環化、つづく脱炭酸によるフルオレンの合成に成功した(スキーム1)。

Scheme 1



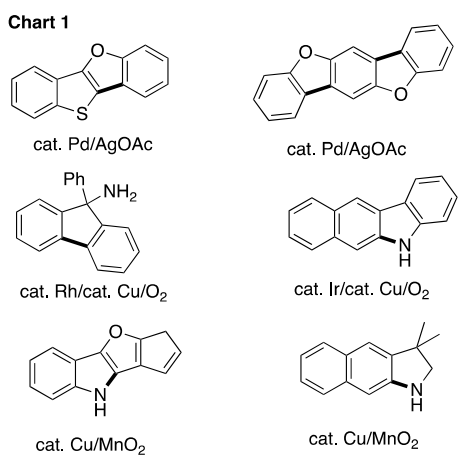
Cp^E配位子が Rh 中心の電子密度を効果的に低下させ、律速段階である C-H 切断を容易としたことが、従来系では困難であった本分子変換成功の鍵と考えている。本手法は、機能性材料の基本骨格の一つとして重要なフルオレンの斬新な合成ルートを提供するものである。これをはじめとして、基質適用範囲の大幅な拡張に成功した。硫黄(スルホキシド、スルホン、及びジチアン)、リン(ホスフィ

ンオキド、ホスフィンスルフィド、及びホスフィン酸)、第一級アミノ基、ならびに極性をほとんど有さないチオフェン環等、これまでは全く用いられていなかった官能基を配向基とする新たな Rh 触媒酸化カップリング反応を見出し、対応するヘテロ元素含有パイ共役化合物を得ることができた(スキーム 2)。



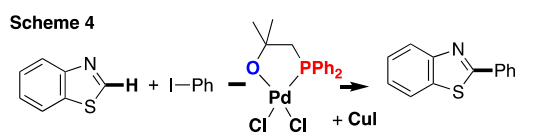
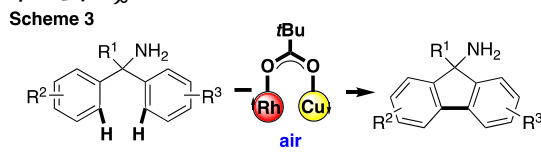
生成物の多くは従来の手法では合成そのものが困難であり、これらを利用した薬理活性化合物や有機機能性分子の創出が期待される。スキーム 2 の下段の三つの化合物は固体ケイ光性を示す。

一方、後周期遷移金属触媒と酸化剤の組み合わせによるスキーム 1 のような分子内脱水素カップリングは、一般性があり炭素-炭素結合のみならず炭素-窒素結合の形成が可能となり、様々な縮合ヘテロ芳香族化合物が合成できることを明らかにした(チャート 1)。

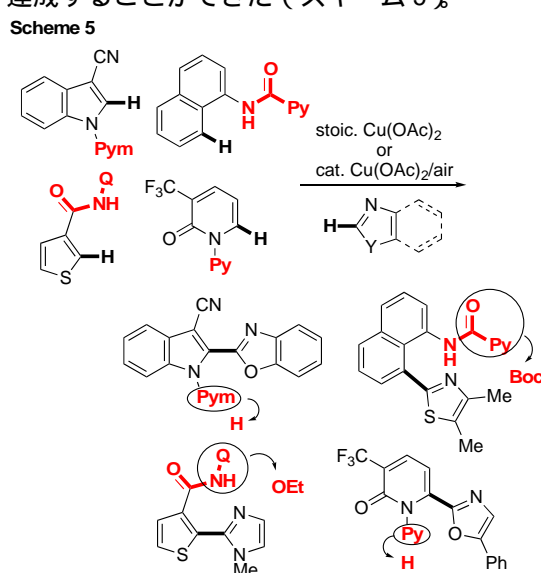


上記の多くは、末端酸化剤として化学量論量の銅塩もしくは銀塩が必要となる。一方、反応系に適切なカルボン酸を添加すると、チャート 1 中段の例のように、末端酸化剤として空気中の分子状酸素の利用が可能になり、Rh/Cu 異種二金属共同触媒作用が機能することを見出した。カルボキシラート配位子が両

金属を架橋することが鍵と現在推測している(スキーム 3)。また、Pd/Cu の異種二金属共同作用を指向した架橋型 P-O 配位子を設計、合成し、Pd と Cu が個別に作用する従来系と比べて、ヘテロ環の直接アリール化反応の効率が顕著に向上することも見出している(スキーム 4)。



(2) 第一周期遷移金属の活用: まず、あらかじめ知見を得ていた貴金属触媒を一切必要としない、銅塩単独による脱水素型ピアリールカップリングについてさらなる展開を計った。これまではカップリングパートナーとしてフェニルピリジン類のみが適用可能で、反応の進行に必須な配向基であるピリジン環を生成物から除去することも、変換することも困難であり、合成化学的有用性に乏しかった。そこで着脱容易、もしくは合成的に有用な官能基を配向基として利用することを検討した。その結果、脱着可能なピリミジル基が置換したインドールや、さらなる官能基変換が容易なベンズアミド類が利用できることを見出した。また、本手法は従来法では達成できなかった 2-ピリドン環の C6 位選択的アリール化にも応用可能であることを見出した。さらに、一部の基質では空気中の分子状酸素を酸化剤とすることで銅塩を触媒化することに成功し、水のみが廃棄物となる環境調和型ピアリールカップリングを達成することができた(スキーム 5)。

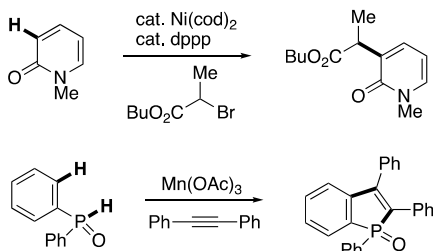


この手法は分子内脱水素型の炭素-窒素結合形成にも有効であり、含窒素多環化合物の合成に適用できる。その例をチャート 1 の下段に示している。それらの反応では、配向基

として二座型アミドを利用しているが、反応系中で配向基が自発的に脱離するのでN-H型生成物が直接得られる。また、安価な二酸化マンガンが末端酸化剤として機能することは、特筆に値する。

一方、ニッケルやマンガン塩の活性を調査する中で、偶然にもラジカル種を活用する新規な直截的分子変換反応を見出した。すなわち、ニッケル触媒を用いる2-ピリドン環のC3位選択的アルキル化ならびにマンガン塩によるホスフィンオキシドとアルキンの酸化縮環によるベンゾホスホール骨格の構築である(スキーム6)。

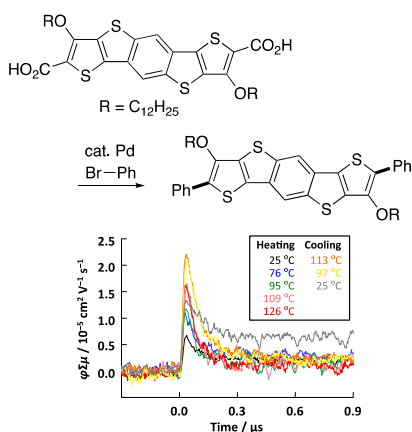
Scheme 6



このようなラジカル種は古くから知られていたが、直截的分子変換という視点からは、ラジカル化学の温故知新ともいべき成果である。さらに、関連するN-O結合切断を伴う新規銅触媒アミノ化反応もいくつか見出している。

(3) 新規有機機能性材料の創製法の開発：これまでに開発してきた独自の分子変換手法を用い、まず複素環を母核とした新規パイ共役骨格を合成し、その機能評価を行った。一例として、アルコキシ基を有するジチエノベンゾジチオフェンジカルボン酸とプロモベンゼンのPd触媒脱炭酸カップリングにより、Ph基でキャップされた5環式化合物を得ることに成功した。これは興味深い固相転移挙動を示すとともに、それに対応して電荷移動度を変化させる機能を有することを見出した(スキーム7)。

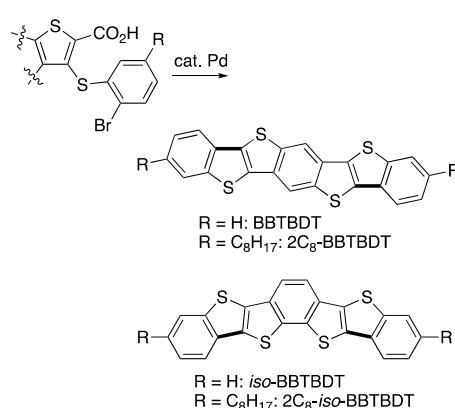
Scheme 7



一方、同様の出発原料に対して分子内脱炭酸アリール化を施すことにより、さらにチオフェン環が縮環した7環式化合物(BBTBDT)の合成にも成功した。また、この構造異性体である iso-BBTBDT も同じ手法で合成した。こ

こに各々のアルキル置換体を加えた化合物群について、FP(flash-photolysis)-及びFI(field-induced)-TRMC(time-resolved microwave conductivity)法を用いた電荷移動度の測定を行った(スキーム8)。

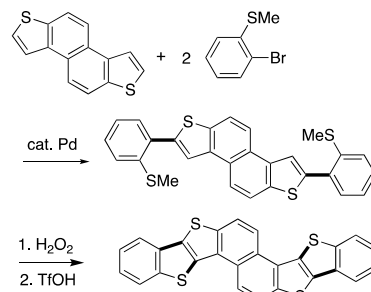
Scheme 8



その結果、FP-TRMC法ではアルキル置換BBTBDTが、固体状態において特異的に大きな光伝導性を示す事が明らかとなった。一方、FI-TRMC法では、薄膜状態において無置換のBBTBDTが最も高いホール移動度(4.5 cm² V⁻¹ s⁻¹)を示すことがわかった。

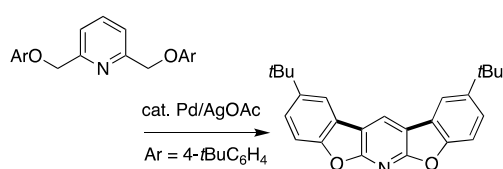
上記のような縮合多環芳香族化合物の合成法として、チオフェン環へのパラジウム触媒直接アリール化法を鍵とする合成経路を開発した(スキーム9)。

Scheme 9



一方、窒素や酸素を含む多環縮合芳香族化合物も数多く合成しており、その中から強い固体ケイ光性を示す化合物をいくつか見出している。上述のように、スキーム1の下段の化合物がその例である。また、チャート1の上段の触媒系を用いれば、容易に機能性多環ヘテロ芳香族化合物が合成できる。一例として、スキーム10の反応における生成物は溶液および固体ケイ光性に加え、アンバイポーラ特性を示すと同時に、相対的に高いT₁エネルギー(2.9 eV)を持つことから有機ELデバイスへの応用が期待される。

Scheme 10



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)(93件、全て査読有)

1. Y. Unoh, K. Hirano, M. Miura, Metal-Free Electrophilic Phosphination/Cyclization of Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6106-6109. DOI: 10.1021/jacs.7b02977
2. F. Ichioka, Y. Itai, Y. Nishii, M. Miura, Palladium-Catalyzed Direct C2-Arylation of Benzo[*b*]thiophenes with Electron-Rich Aryl Halides: Facile Access to Thienoacene Derivatives, *Synlett* **2017**, *28*, 2812-2816. DOI: 10.1055/s-0036-1588994
3. K. Takamatsu, K. Hirano, M. Miura, Copper-Mediated Decarboxylative Coupling of Benzamides with ortho-Nitrobenzoic Acids by Directed C-H Cleavage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5353-5357. DOI: 10.1002/anie.201701918
4. T. Morita, T. Satoh, M. Miura, Rhodium(III)-Catalyzed ortho-Alkenylation of Anilines Directed by a Removable Boc-Protecting Group, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1800-1803. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00569
5. H. Kaida, T. Goya, Y. Nishii, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Construction of Bisbenzofuro[2,3-*b*:3',2'-*e*]pyridines by Palladium-Catalyzed Double Intramolecular Oxidative C-H/C-H Coupling, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1236-1239. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00323
6. Y. Unoh, Y. Yokoyama, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, Regioselective Synthesis of Benzo[*b*]phosphole Derivatives via Direct ortho-Alkenylation and Cyclization of Arylthiophosphinamides, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5436-5439. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02868H
7. H. Kaida, T. Satoh, Y. Nishii, K. Hirano, M. Miura, Synthesis of Benzo-bis- and Benzo-tris-benzofurans by Palladium-Catalyzed Multiple Intramolecular C-H/C-H Coupling, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1069-1071. DOI:org/10.1246/cl.160496
8. W. Miura, K. Hirano, M. Miura, Rhodium-Catalyzed C6-Selective C-H Borylation of 2-Pyridones, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3742-3745. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01762
9. R. Morioka, T. Satoh, M. Miura, Rhodium(III)-catalyzed Mono- and Dialkenylation of *N*-Phenyl-7-azaindoles via Regioselective C-H Bond Cleavage, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 682-684. DOI:org/10.1246/cl.160234
10. K. Fukuzumi, Y. Unoh, Y. Nishii, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, Synthesis of Benzo[*c*]thiophenes by Rhodium(III)-Catalyzed Dehydrogenative Annulation, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2474-2481. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00030
11. Y. Unoh, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, Rhodium(III)-Catalyzed Direct Coupling of Arylphosphine Derivatives with Heterobicyclic Alkenes: A Concise Route to Biarylphosphines and Dibenzophosphole Derivatives, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6634-6639. DOI: 10.1021/acscatal.5b01896
12. R. Morioka, K. Nobushige, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, Synthesis of Indolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridines by Rhodium(III)-Catalyzed Dehydrogenative Coupling via Rollover Cyclometalation, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3130-3133. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01452
13. H. Kaida, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, Synthesis of Thieno[3,2-*b*]benzofurans by Palladium-Catalyzed Intramolecular C-H/C-H Coupling, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1125-1127. DOI: doi.org/10.1246/cl.150408
14. Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Minami, K. Hirano, T. Satoh, W. Matsuda, K. Kato, M. Tanaka, M. Miura, S. Seki, Evaluation of the intrinsic charge carrier transporting properties of linear- and bent-shaped π -extended benzo-fused thieno[3,2-*b*]thiophenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9624-9628. DOI: 10.1039/C5CP00785B
15. C. Suzuki, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Direct Synthesis of N-H Carbazoles via Iridium(III)-Catalyzed Intramolecular C-H Amination, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1597-1600. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00502
16. K. Takamatsu, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Synthesis of Indolines by Copper-Mediated Intramolecular Aromatic C-H Amination, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3242-3249. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00307
17. T. Iitsuka, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Phenylheteroarenes with Alkynes or Alkenes, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2804-2814. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00155
18. Y. Unoh, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative Alkenylation of 1,3-Dithiane-Protected Arenecarbaldehydes via Regioselective C-H Bond Cleavage, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 704-707. DOI: 10.1021/ol503722r
19. R. Odani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Copper-Mediated C6-Selective Dehydrogenative Heteroarylation of 2-Pyridones with 1,3-Azoles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10784-10788. DOI: 10.1002/anie.201406228
20. S. Minami, M. Ide, K. Hirano, T. Satoh, T. Sakurai, K. Kato, M. Tanaka, S. Seki, M.

- Miura, 2,6-Diphenyl- and -distyryl-capped 3,7-dialkoxybenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophenes and their dithieno-annulated higher homologs: structural phase transition with enhanced charge carrier mobility, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18805-18812. DOI: 10.1039/C4CP03002H.
21. K. Takamatsu, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Synthesis of Carbazoles by Copper-Catalyzed Intramolecular C-H/N-H Coupling, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2892-2895. DOI: 10.1021/ol501037j
22. K. Nobushige, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Rhodium(III)-Catalyzed ortho-Alkenylation through C-H Bond Cleavage Directed by Sulfoxide Groups, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1188-1191. DOI: 10.1021/ol5000605
23. M. Miura, T. Satoh, K. Hirano, Development of Direct Aromatic Coupling Reactions by Transition Metal Catalysis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 751-764. DOI:org/10.1246/bcsj.20140099
24. Y. Unoh, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, An Approach to Benzophosphole Oxides through Silver- or Manganese-Mediated Dehydrogenative Annulation Involving C-C and C-P Bond Formation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12975-12979. DOI: 10.1002/anie.201307211
25. Y. Unoh, Y. Hashimoto, D. Takeda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Rhodium(III)-catalyzed Oxidative Coupling through C-H Bond Cleavage Directed by Phosphinoxy Groups, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3258-3261. DOI: 10.1021/ol4012794
26. A. Nakatani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Nickel-Catalyzed Direct Alkylation of Heterocycles with α -Bromo Carbonyl Compounds: C3-Selective Functionalization of 2-Pyridones, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7691-7695. DOI: 10.1002/chem.201301350
27. M. Nishino, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Copper-Mediated C-H/C-H Biaryl Coupling of Benzoic Acid Derivatives and 1,3-Azoles *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4457-4461. DOI: 10.1002/anie.201300587
28. M. Nishino, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Copper-Mediated and Copper-Catalyzed Cross-Coupling of Indoles and 1,3-Azoles: Double C-H Activation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6993-6997. DOI: 10.1002/anie.201201491

[他 65 件]

[学会発表] (202 件)

1. M. Miura, 21st International Conference on Organic Synthesis (ICOS21), 11.12-16.12.2016, Mumbai, India, Transition-Metal-Catalyzed Direct Aromatic

Coupling (Invited Lecture)

2. M. Miura, 9th Asian-European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis, 4-7.9.2016, Stockholm, Sweden, Construction of Fused Heteroarenes by Transition Metal-Catalyzed Dehydrogenative Coupling (Invited Lecture)
3. M. Miura, 15th Belgian Organic Synthesis Symposium, 10-15.7.2016, Antwerp, Belgium, Direct Aromatic Coupling by Transition Metal Catalysis (Invited Lecture)
4. M. Miura, The 2015 international chemical congress of pacific basin societies, 15-20.12.2015, Hawaii, USA, Transition metal-mediated direct couplings on heteroarenes (Invited Lecture)
5. M. Miura, 5th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry, 17-19.1.2015, New Delhi, India, Transition-metal-catalyzed direct aromatic cross-coupling (Invited Lecture)
6. M. Miura, 2nd International Symposium on C-H Activation, 30.6-4.7.2014, Rennes, France, Copper-Mediated Oxidative Aryl-Heteroaryl Coupling (Invited Lecture)
7. M. Miura, Canadian Chemistry Conference, 2-5.6.2014, Vancouver, Canada, Copper-mediated Direct-cross Couplings on Arenes and Heteroarenes (Invited Lecture)

[他195件：国内学会・セミナー 113件（口頭発表 58件、ポスター発表 55件）、国際会議・セミナー 82件（口頭発表 38件、ポスター発表 44件）]

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~miura-lab/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

三浦 雅博 (MIURA, Masahiro)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20183626

(2)連携研究者

佐藤 哲也 (SATOH, Tetsuya)
大阪市立大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：40273586

(3)連携研究者

平野 康次 (HIRANO, Koji)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70532696

(4)連携研究者

西井 裕二 (NISHII, Yuji)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70773787

(平成27年10月より)