

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24245020

研究課題名(和文) 超原子価ヨウ素触媒を用いる環境低負荷型有機変換反応

研究課題名(英文) Hypervalent Iodine-Catalyzed Organic Reactions Directed towards GSC

研究代表者

石原 一彰 (Ishihara, Kazuaki)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40221759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：超原子価ヨウ素化合物は重金属酸化剤の代替に利用できるなど、グリーン&サステナブルケミストリーの観点から大変魅力的である。しかし、ヨウ素も資源としては必ずしも豊富とは言い難く、臭素、塩素に比べれば非常に少ない資源の一つである。元素戦略の観点から、レアメタルの代替にヨウ素を用いる触媒反応を見出し、デザイン型ヨウ素触媒を用いる高選択的有機合成反応を開発することを目的にした。具体的には、1価の次亜ヨウ素酸塩触媒を用いるエナンチオ選択的酸化的カップリング反応、3価のヨードシルアレン触媒を用いる脱芳香族化反応、5価のヨードキシアレン触媒を用いるフェノールの位置選択的酸化反応に大別して研究成果を挙げた。

研究成果の概要(英文)：Hypervalent iodine compounds are very attractive as alternative resources for heavy metal oxidants green & sustainable chemistry. However, iodine is also a rare element resource in halogen elements. Therefore, the catalytic use of iodine sources are much better from a standpoint of element strategy. Thus, we developed several designer iodine catalysts for selective oxidative reactions: (1) chiral quaternary ammonium hypoiodide-catalyzed enantioselective dehydrogenative coupling reactions to provide O, and N-heterocycles, (2) chiral iodosoarene-catalyzed enantioselective dearomatizations to provide spirocyclic compounds, (3) IBS-catalyzed regioselective oxidation of 2-substituted phenols to 1,2-quinols. In particular, 2-silylmethyl substituent of phenols are effective for IBS-catalyzed regioselective oxidation.

研究分野：有機合成化学

キーワード：超原子価ヨウ素 不斉触媒 ヨウ素触媒 脱芳香族化反応 脱水素カップリング 酸化的カップリング
キノール 酸化反応

1. 研究開始当初の背景

近年、超原子価ヨウ素化合物の化学的特性に焦点を当てた研究はかなり成熟しており、最近では有機合成化学への応用に関する成果が数多く報告されるようになってきている。例えば、超原子価ヨウ素化合物は重金属酸化剤の代替に利用できるなど、グリーン&サステイナブルケミストリーの観点からも大変魅力的である。しかし、ヨウ素も資源としては必ずしも豊富とはいえず、臭素、塩素に比べれば非常に少ない資源の一つと言える。

2. 研究の目的

元素戦略の観点から、レアメタルの代替にヨウ素を用いる触媒反応を見出し、デザイン型ヨウ素触媒を用いる高選択的有機合成反応を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

ヨウ素の価数別に触媒反応をシステムティックに開発し、その上でデザイン型ヨウ素を用いる高選択的触媒反応を開発する。1価のヨウ素である次亜ヨウ素酸塩触媒を用いる酸化のカップリング反応、3価のヨウ素であるヨードシリアレン触媒を用いる酸化のカップリング反応、5価のヨードキシアレン触媒を用いる酸化反応に大別して研究を行った。

4. 研究成果

(1) 5価のヨードキシアレン触媒を用いる酸化反応

IBS触媒を用いるフェノール類の位置選択的酸化反応の開発

1,2-キノール類は有機合成化学上、重要なビルディングブロックである。最近、フェノールからキノールまたはキノンへの位置選択的酸化反応に有効な超原子価ヨウ素反応剤を用いる方法が数多く報告されている。^{1,2} しかし、フェノールから1,2-キノールへの超原子価ヨウ素触媒を用いるオルト選択的酸化反応の成功例はない。以前、我々は、無水条件下、触媒量の2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウム(*pre*-IBS)と共酸化剤に Oxone を用いてアルコールからカルボニル化合物への高効率かつ化学選択的酸化反応を開発した。³⁻⁵ この酸化反応では *pre*-IBS と Oxone から *in situ* で5価の IBS 触媒を調製し、これが活性種として働いた。これらの知見を基に、我々はフェノールから1,2-キノンへの触媒的オルト選択的酸化反応を開発した。超原子価ヨウ素触媒には 5-Me-IBS を用いた。5-Me-IBSは5-メチル2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウムと Oxone から *in situ* で調製した。この時、相間移動触媒と無機塩基を添加することで反応がより促進された⁶。さらに、我々はオルト置換フェノールの位置選択的酸化反応に展開することにも成功した(図1)。置換基の付いたオルト位の炭素が選択的に酸化された。こうして、様々なフェノール類を相当する1,2-キノール類に酸化することができた。触媒前駆体としては4,5-ジメチル2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウムが高い活性を示した。本手法を用いて、2つの天然物、biscarvacrol と lacinilene C methyl ether を高収率で合成した。さらに、フェノールのオルト位にシリルメチル基を導入すると位置選択性はさらに向上した。生成するシリル置換1,2-キノールが様々な化合物へ誘導できることを示した。

ル類を相当する1,2-キノール類に酸化することができた。触媒前駆体としては4,5-ジメチル2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウムが高い活性を示した。本手法を用いて、2つの天然物、biscarvacrol と lacinilene C methyl ether を高収率で合成した。さらに、フェノールのオルト位にシリルメチル基を導入すると位置選択性はさらに向上した。生成するシリル置換1,2-キノールが様々な化合物へ誘導できることを示した。

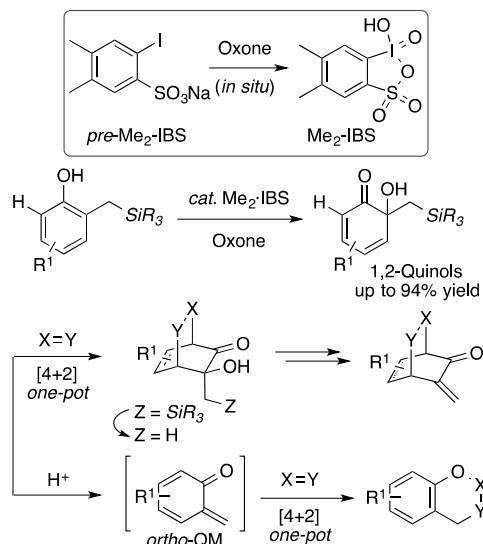


図1. フェノールの IBS 触媒による酸化反応

(2) 3価のヨードシリアレン触媒を用いる酸化のカップリング反応

キラル超原子価ヨウ素(III)触媒を用いる1,4-ヒドロキノン誘導体のエナンチオ選択的酸化的脱芳香族化反応の開発

フェノール類の酸化的脱芳香族化では、オルト位またはパラ位で反応が起こり、それぞれ2,4-または2,5-シクロヘキサジエノン骨格が生成し、どちらも生物活性物質の合成中間体として重要である²。我々は柔軟な構造を持つキラル超原子価ヨウ素触媒を分子設計し、フェノール類のオルト位での酸化的脱芳香族化反応により、2,4-シクロヘキサジエノン類を高い化学及び不斉収率で得ることに成功した⁷⁻⁹。一方、パラ位での高エナンチオ選択的酸化的脱芳香族化反応は未だ報告例がない¹⁰。その要因は、不斉点が触媒中心から遠くなるため、不斉誘起がオルト位酸化の場合に比べ困難であるためである。そこで、我々は、フェノールのパラ位でのエナンチオ選択的酸化的脱芳香族化反応を開発すべく、両末端に嵩高いアミド基を有する超原子価ヨウ素(III)触媒を新規分子設計し、オルト位に嵩高いシリル基を有する基質を用いることで、高い化学及び不斉収率で2,5-シクロヘキサジエノン類を得ることに成功した(図2)。

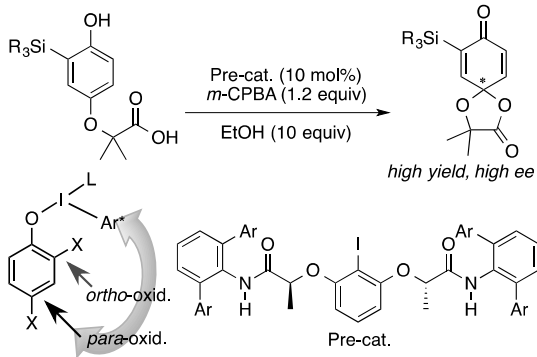


図 2. 遠隔不斉誘導

(3)1 価のヨードシラレン触媒を用いる酸化のカップリング反応

光学活性ヘテロ環骨格は多くの生物活性物質の部分構造になっている。これまでに遷移金属触媒や有機分子触媒を用いた数々のエナンチオ選択的構築法が開発されてきた。我々は光学活性第四級アンモニウム次亜ヨウ素酸塩を不斉触媒に用いたヒドロキシケトンやアミノケトンのエナンチオ選択的エーテル環化反応を開発した(図3)。キラル第四級アンモニウム¹¹次亜ヨウ素酸塩は相当するアンモニウムヨードと過酸化水素水、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドまたはクメンヒドロペルオキシドから *in situ*で調製される¹²⁻¹⁶。ラマン分光分析によって、触媒活性種である次亜ヨウ素酸塩と不活性種の間には炭酸カリウムなどの塩基性条件下にて平衡があることが確かめられた¹⁴。速度論的研究によれば、環化反応がこの触媒サイクルの律速段階であることが明らかとなった。こうして、キラルアンモニウムヨードを精密に分子設計することによって、*o*-ヘテロ環化合物や *N*-ヘテロ環化合物を高収率かつ高エナンチオ選択的に得た。

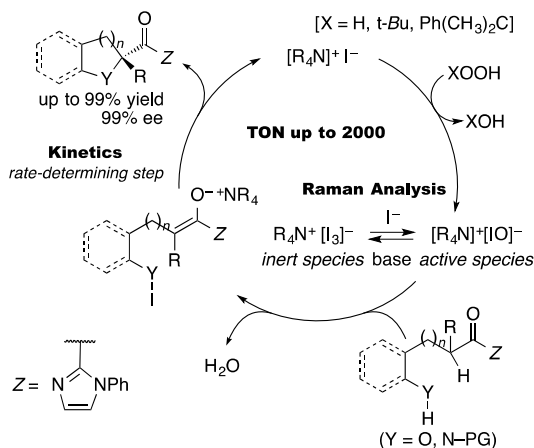


図 3. 脱水素型環化反応の触媒サイクル

キラル次亜ヨウ素酸塩触媒を用いるインドール類のエナンチオ選択的酸化的脱芳香族化反応

インドール誘導体は多くの天然物や生物活性物質に含まれる分子骨格であり、その効率

的合成法の開発が求められている。一方、我々は、ヨウ化物と過氧化物(過酸化水素、アルキルペルオキシド)から *in situ*で調製される次亜ヨウ素酸塩を触媒として用いる酸化的カップリング反応を開発している¹³。例えば、光学活性な第四級アンモニウム次亜ヨウ素酸塩触媒を用いてケトフェノールの酸化的不斉エーテル環化反応^{12,14,16}及びフェノール類の脱芳香族型不斉酸化反応¹⁵に成功している。さらに、本酸化触媒システムをインドール類の酸化的脱芳香族化反応に拡張した。具体的には、トリプトファン誘導体の酸化反応を行い、対応するスピロインドール類を高収率で合成することに成功した(図4)。また、光学活性な第四級アンモニウム塩触媒を用いることで2-置換インドール誘導体のエナンチオ選択的酸化的脱芳香族化反応に成功し、対応するアザスピロインドレニンが高い不斉収率で得た。

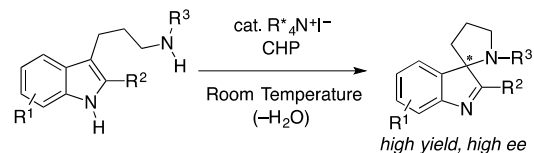


図 4. スピロインドールの不斉合成

キラル次亜ヨウ素酸塩触媒を用いるエナンチオ選択的酸化的エーテル環化反応

2-アシル THF は多くの医薬品の重要骨格であるが、その効率的な不斉合成法は限られている¹⁷。一方、我々はキラル第四級アンモニウム¹¹ヨードと過酸化水素又はアルコールの過酸化水素から *in situ*で調製されるキラル次亜ヨウ素酸塩触媒を用いるケトフェノール類の酸化的分子内不斉環化反応に成功している^{12,14}。さらに、本手法を拡張し、ヒドロキシケトンを経験として用いて、光学活性2-アシルテトラヒドロフランの不斉合成を検討した¹⁶。その結果、CHP を酸化剤として用い、これまでより高濃度(0.02 Mから0.2 M)で反応を行うと、目的の生成物が高い化学及び不斉収率で得られた(図5)。また、イミダゾリル補助基は容易にカルボン酸へ変換でき、テラゾシン等2-アシル THF 骨格を含む多くの医薬品の不斉合成が可能となった。

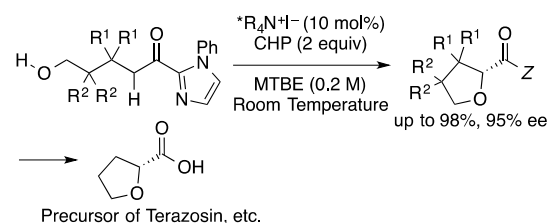


図 5. 2-アシルテトラフラン類の不斉合成

o-キノンメチドの新規酸化的生成及びタンデム型反応への応用

o-キノンメチド(*o*-QM)は様々な天然物や生物活性物質の合成中間体として有用であり、

それを用いた反応は数多く開発されている¹⁸。しかし、*o*-QMは不安定な中間体であり、従来の *in situ* 生成法では様々な課題が残されている。例えば、サリチルアルコール類を酸や塩基を利用して異性化させる手法があるが、ベンジル位が予め酸化された基質に限られている。また、*o*-アルキルフェノールのベンジル位酸化による生成法も開発されているが、重金属酸化剤や遷移金属触媒を用いる必要があり、元素戦略上好ましくない。一方、我々はヨウ化物と過酸化水素から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩触媒を用いる環境調和型酸化的カップリング反応の開発を行っている¹³。今回、我々は本手法を用いてフェノール類の酸化による *o*-QMの新規 *in situ* 生成法と続く連続反応の開発に幾つか成功した(図6)。

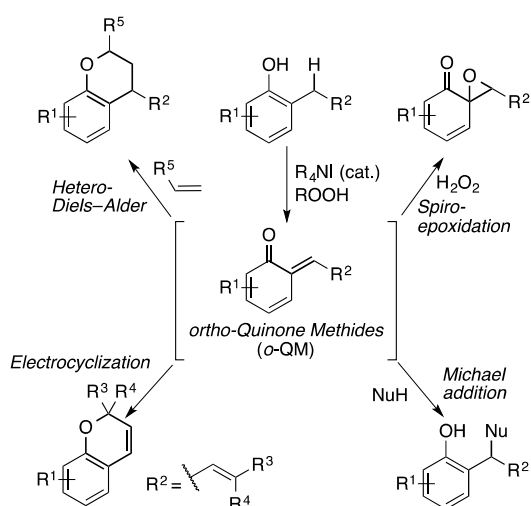


図6. *o*-キノンメチドのタンデム型反応

次亜ヨウ素酸塩触媒を用いるカルボニル化合物の酸化的 α -アジド化反応

α -アジドカルボニル化合物は、生物活性物質や機能性有機材料等の合成中間体として有用である。これまでに、カルボニル化合物の α -アジド化による直接合成法は幾つか開発されているが、高価なアジド源や化学量論量の超原子価ヨウ素化合物を用いる必要があり、コスト面や多量の副生成物が発生する点で課題が残されている¹⁹。一方、我々は触媒量の第四級アンモニウムヨードと適切な酸化剤から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩触媒を用いて、カルボニル化合物の酸化的 α -オキシアシル化反応²⁰及び酸化的 α -イミド化反応に成功している。今回、本酸化システムを拡張し、安価なアジ化ナトリウムをアジド源とする1,3-ジカルボニル化合物の酸化的 α -アジド化反応に成功し(図7)。また、 α -ケトカルボン酸を基質に用いた場合、脱炭酸を伴った α -アジド化反応が進行し、対応する α -アジドケトンを高収率で得ることに成功した。これらのカップリング反応では、デザインされた触媒とラジカル禁止剤(PBN)及び緩衝剤(リン酸 Buffer)を用いることで化学選択性が向上した。

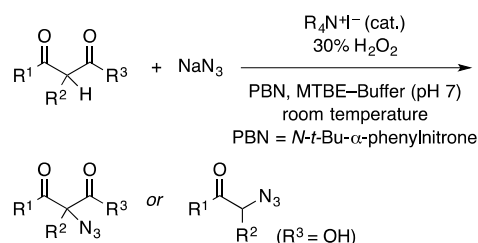


図7.カルボニル化合物の酸化的 α -アジド化反応

<引用文献>

- A. Wu, Y. Duan, D. Xu, T. M. Penning, R. G. Harvey *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2111.
 L. Pouységu, D. Deffieux, S. Quideau *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2235.
 M. Uyanik, M. Akakura, K. Ishihara *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 251.
 M. Uyanik, K. Ishihara *Aldrichim. Acta* **2010**, *43*, 83.
 M. Uyanik, K. Ishihara *Org. Synth.* **2012**, *89*, 105.
 M. Uyanik, T. Mutsuga, K. Ishihara *Molecules* **2012**, *17*, 8604.
 Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2175.
 M. Uyanik, K. Ishihara *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2012**, *70*, 1116.
 M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9215.
 up to 60% ee: K. A. Volp, A. M. Harned *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3001.
 T. Ooi, K. Maruoka *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4222.
 M. Uyanik, H. Okamoto, T. Yasui, K. Ishihara *Science* **2010**, *328*, 1376.
 M. Uyanik, K. Ishihara *ChemCatChem* **2012**, *4*, 177.
 M. Uyanik, H. Hayashi, K. Ishihara *Science* **2014**, *345*, 291.
 M. Uyanik, N. Sasakura, E. Kaneko, K. Otori, K. Ishihara *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 179.
 M. Uyanik, H. Hayashi, H. Iwata, K. Ishihara *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 353.
 Belmessieri, D.; Houpliere, A. D. L.; Calder, E. D. D.; Taylor, J. D.; Smith, A. D. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9762.
 Recent review: L. Caruana, M. Fochi, L. Bernardi *Molecules* **2015**, *20*, 11733.
 Klahn, P.; Erhardt, H.; Kotthaus, A.; Kirsch, S. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7913.
 Uyanik, M.; Suzuki, D.; Yasui, T.; Ishihara, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5331.

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)

Stefan Haubenreisser, Thorsten H. Wöste, Claudio Martínez, Kazuaki Ishihara, Kilian Muñoz, Structurally defined molecular hypervalent iodine catalysts for intermolecular enantioselective reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **2016**, *55*, 413-417 (*VIP, Cover Picture*)

DOI: 10.1002/anie.201507180

Muhammet Uyanik, Niiha Sasakura, Mitsuyoshi Kuwahata, Yasukazu Ejima, Kazuaki Ishihara, Practical oxidative dearomatization of phenols with sodium hypochlorite pentahydrate, *Chem. Lett.*, 査読有, **2015**, *44*, 381-383.

DOI: 10.1246/cl.141130

Muhammet Uyanik, Daisuke Suzuki, Mizu Watanabe, Hiroyasu Tanaka, Kikuo Furukawa, Kazuaki Ishihara, High-performance hypiodite/hydrogen peroxide catalytic system for the oxylactonization of aliphatic α -oxocarboxylic acids, *Chem. Lett.*, 査読有, **2015**, *44*, 387-389

DOI: 10.1246/cl.141110

Muhammet Uyanik, Niiha Sasakura, Erina Kaneko, Kento Ohori, Kazuaki Ishihara, Chiral ammonium hypiodite-catalyzed enantioselective oxidative

dearomatization of 1-naphthols using hydrogen peroxide, *Chem. Lett.*, 査読有, **2015**, *44*, 179-181 [*Editor's Choice*]

DOI: 10.1246/cl.141012

Muhammet Uyanik, Hiroki Hayashi, Kazuaki Ishihara, High-turnover hypiodite catalysis for asymmetric synthesis of tocopherols, *Science*, 査読有, **2014**, *345*, 291-294

DOI: 10.1126/science.1254976

ウヤヌクムハメット、六鹿達矢、石原一彰、2-ヨードベンゼンスルホン酸 (*pre*-IBS) と Oxone を用いる選択的酸化反応、*和光純薬時報*, 査読有, **2013**, *81*, 5-9

2013年10月15日発行

Muhammet Uyanik, Takeshi Yasui, Kazuaki Ishihara, Hydrogen bonding and alcohol effects in asymmetric hypervalent iodine catalysis: Enantioselective oxidative dearomatization of phenols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **2013**, *52*(35), 9215-9218

DOI: 10.1002/anie.201303559

Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara Baeyer-Villiger Oxidation Using Hydrogen Peroxide, *ACS Catalysis*, 査読有, **2013**, *3*, 513-520

DOI: 10.1021/cs300821u

Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara, Conformationally-flexible chiral hypervalent Organiodine catalysts for enantioselective Oxidative Transformations, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, 査読有, **2012**, *70*, 1116-1122

DOI:

org/10.5059/yukigoseikyokaisi.70.1116

Muhammet Uyanik, Daisuke Nakashima, Kazuaki Ishihara, Baeyer-Villiger oxidation and oxidative cascade reactions with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by lipophilic Li[B(C₆F₅)₄] and Ca[B(C₆F₅)₄]₂, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **2012**, *51*, 9093-9096

DOI: 10.1002/anie.201204286

Muhammet Uyanik, Tatsuya Mutsuga, Kazuaki Ishihara, IBS-Catalyzed Regioselective Oxidation of Phenols to 1,2-Quinones with Oxone,[®] *Molecules*, 査読有, **2012**, *17*, 8604-8616

DOI: 10.3390/molecules17078604

[学会発表](計14件)

石原一彰、ヨウ素触媒及び反応剤を用いる高選択的有機変換反応の開発、第18回ヨウ素学会シンポジウム、2015.9.16、千葉大学西千葉キャンパス総合校舎

Kazuaki Ishihara, [L-15] Enantioselective halocyclizations induced by chiral base-acid cooperative catalysis, HALCHEM VII (7th International Meeting on Halogen Chemistry), 2015.9.3-6, the Jan Długosz University in Częstochowa, Poland

石原一彰、トコフェロールの触媒的不斉合成、第26回ビタミンE研究会、2015.1.9-10、北里大学薬学部コンベンションホール

Kazuaki Ishihara, OP-21 Catalytic enantioselective cyclization reaction to construct chroman skeletons, The 9th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-9)/The 5th New Phase International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (NICCEOCA-5), 2014.12.1-4, Eastin Hotel Petaling Jaya, Malaysia

石原一彰、遷移金属の代替元素としてヨウ素を利用した触媒的酸化的カップリン

グ反応の開発、第 24 回グリーンケミストリーフォーラム、2014.11.14、鳥取大学工学研究科大講義室

Kazuaki Ishihara, AbbVie lecture: The Development of Catalytic Enantioselective Cyclizations Based on Iodine Chemistry, hosted by Prof. Scott E. Denmark, 2014.9.25, 16 Roger Adams Laboratory, The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA
Kazuaki Ishihara, Design of High-performance Catalysts Based on Halogen Chemistry, hosted by Prof. Jian Zhou, 2014.9.17, East China Normal University (華東師範大学), Shanghai (上海), China
Kazuaki Ishihara, Design of High-performance Catalysts Based on Halogen Chemistry, hosted by Prof. Yin-Chun Chen, 2014.9.15, West China School of Pharmacy, Sichuan University (四川大学華西薬学院), Chengdu(成都), China

Kazuaki Ishihara, Design of High-performance Catalysts Based on Halogen Chemistry, hosted by Prof. Bo Liu, 2014.9.15, College of Chemistry, Sichuan University(四川大学化学学院), Chengdu (成都), China

Kazuaki Ishihara, Design of High-performance Catalysts Based on Halogen Chemistry, hosted by Prof. Yi-Xia Jia, 2014.9.13, Zhejiang University of Technology (浙江工業大学), Hangzhou (杭州), China

Kazuaki Ishihara, Design of High-performance Catalysts Based on Halogen Chemistry, hosted by Prof. Chuanying Li, 2014.9.13, Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), Hangzhou (杭州), China

Kazuaki Ishihara, Design of High-performance Catalysts Based on Halogen Chemistry, hosted by Prof. Wanbin Zhang, 2014.9.12, Shanghai Jiao Tong University (上海交通大学), Shanghai (上海), China

石原一彰、超原子価ヨウ素触媒を用いる高選択的有機変換反応の開発、第 104 回有機合成シンポジウム、2013.11.6-7、早稲田大学国際会議場

石原一彰、超原子価ヨウ素触媒を用いる酸化的カップリング反応、TL0/大学知的財産本部技術移転セミナー、2013.4.25-26、CPhI Japan、東京ビッグサイト)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 4 件)

名称: 新規なアルキルカルボニルラクトン化合物及びその製造方法”

発明者: 石原一彰、Muhammet Uyanik、古川喜久夫、田中博康

権利者: 国立大学法人名古屋大学・三菱ガス化学株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2014-204756

出願年月日: 2014 年 10 月 3 日

国内外の別: 国内

名称: アリアルヒドロキノン類の製法及びアリアルキノン類の製法

発明者: 石原一彰、Muhammet Uyanik

権利者: 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-046259

出願年月日: 2014 年 3 月 10 日

国内外の別: 国内

名称: 窒素原子を含む環構造を有する光学活性な芳香族化合物の製法

発明者: 石原一彰、Muhammet Uyanik、鈴木大介

権利者: 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-123423

出願年月日: 2013 年 6 月 12 日

国内外の別: 国内

名称: アリアルヒドロキノン類の製法及びアリアルキノン類の製法

発明者: 石原一彰、Muhammet Uyanik

権利者: 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-046259

出願年月日: 2014 年 3 月 10 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

<http://www.ishihara-lab.net/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石原一彰 (Ishihara, Kazuaki)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 4 0 2 2 1 7 5 9

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

ウヤヌクムハメット (Uyanik, Muhammet)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 2 0 4 5 2 1 8 8