

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750035

研究課題名（和文）金属ナノクラスター触媒による酸化的アミド合成の開発と新規ナノマテリアルの創成

研究課題名（英文）Development of oxidative amide formation reaction using metal nanocluster catalysts and application to novel nanomaterial

## 研究代表者

宮村 浩之 (Miyamura, Hiroyuki)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・特任助教

研究者番号：00548943

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000 円、（間接経費） 1,080,000 円

研究成果の概要（和文）：金と鉄族からなる二元金属ナノ粒子を高分子担体に担持した触媒を開発し、これらが分子上酸素を用いたアルコールとアミンからの酸化的アミド合成に有効に機能することを見いだした。一方、金とパラジウムの合金ナノ粒子触媒を用いることで同一の原料からイミンが選択的に得られることがわかった。また、5-10 nmの中程度のサイズの金ナノ粒子を用いることで、アルデヒドとアミンからの選択的なアミド合成が可能となることも明らかにした。さらに、金一パラジウム合金ナノ粒子とLewis酸の協調触媒系により一級アミドとアルコールからhydrogen auto transfer機構により二級アミンが得られることも見いだした。

研究成果の概要（英文）：Bimetallic nanocluster catalysts derived from gold and iron group metals were developed, and they could be applied to oxidative amide formation from an alcohol and an amine using molecular oxygen as oxidant. On the other hand, alloyed nanoclusters prepared from gold and palladium gave imine selectively from the same starting materials. Au nanoclusters with size of 5 to 10 nm showed excellent activity for oxidative amide formation from aldehydes and amines. Furthermore, a cooperative catalytic system of gold-palladium alloyed nanoclusters and Lewis acids facilitates alkylation of primary amides to secondary amides through hydrogen autotransfer mechanism from primary amides and alcohols.

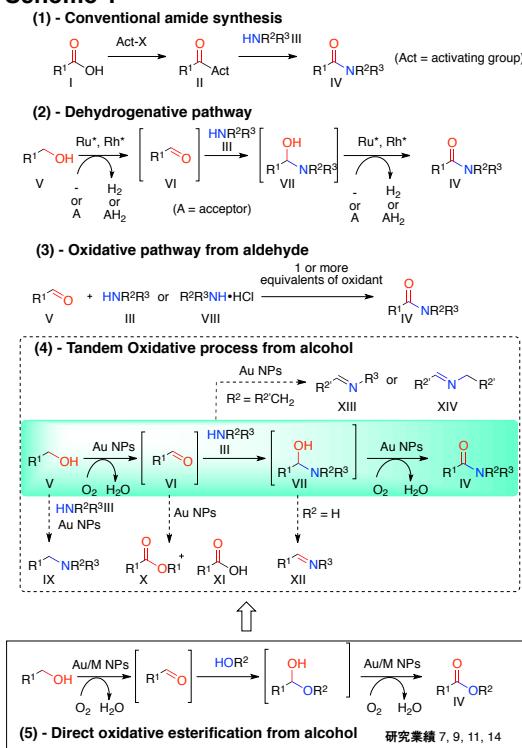
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：金属ナノクラスター アミド合成 イミン合成 二元金属ナノクラスター 金 Hydrogen autotransfer Lewis酸 高分子カルセランド触媒

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 環境問題、エネルギー問題が深刻となる今日、無駄なエネルギーを消費せず、廃棄物が少なく環境にやさしい有機合成が求められている。なかでも現在、化学工業において、酸化プロセスは非常に重要であると共に、そのエネルギー消費は化学工業における全エネルギー消費の三割以上を占めており、酸化プロセスにおけるエネルギー効率の改善は、エネルギー問題や二酸化炭素排出による地球温暖化問題の解決に大いに貢献するものと考えられる。このような酸化プロセス、酸化反応において最も理想的と考えられるのが、外部からのエネルギー注入を最小限に抑えた穏和な条件下、大気に豊富に存在する分子状酸素を酸化剤として用いる反応系である。

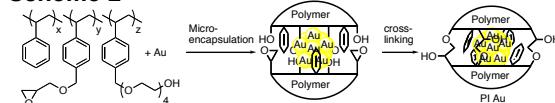
**Scheme 1**

(2) 一方、アミドは、タンパク質、酵素をはじめとする生体分子や生理活性物質、医薬品、ナイロンをはじめとする日常生活、工業的にも重要な様々な材料に見いだされ、現代そして将来の化学において最も重要な化合物群の一つである。アミド結合形成反応は有機合成化学において最も基本的な反応の一つであるが、従来はカルボン酸とアミンから化学量論量の縮合剤(coupling reagent)を用いるか、カルボン酸を予め、酸ハライドや酸無水物に変換する必要があった(Scheme 1, (1))。しかし、この方法では少なくとも一当量以上の縮合剤もしくは活性化剤由來の共生成物が生じ、原子効率や E factor の点から改善の余地があった。そのような中、Milstein らは 2007 年ルテニウム触媒を用いるアルコールとアミンからの脱水素的直接アミド合成を発表し(Scheme 1, (2): Milstein *et al.*,

*Science*, 2007, 317, 790.), その後、類似の触媒を用いたアミド合成研究が活発に行われてきた。しかしながら、このような手法は、高価で取り扱いが難しいルテニウム触媒を用いること、比較的高温(>100 °C)条件が必要であること、反応系中水素が発生するため、炭素-炭素二重結合をはじめとする官能基耐性がない等、改善の余地を残している。一方、アルコールとアミンからのアミド合成において、酸化的な手法は少なく、類似の反応としてアルデヒドとアミンから両論量以上の酸化剤を用いる系が報告されているが (Scheme 1, (3): *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 13064.), 分子状酸素を酸化剤として用いる系はほとんど存在しない。

(3) 分子状酸素は高い酸化還元電位を有するものの三重項であり、一重項である通常の有機化合物との選択的な直接反応はスピニ禁制であるため困難である。近年、金ナノクラスターが穏和な条件下、酸素を効率的に活性化し、種々の酸化反応に適用可能であることが報告されている(*Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 2077; *Chem. Rev.* 2008, 108, 3266.). 1987 年の春田らによる金ナノクラスター触媒による一酸化炭素の低温酸素酸化反応の報告(*Chem. Lett.* 1987, 405.)以降、さまざまな酸素酸化反応が報告してきた。しかしながら、ほとんどの場合金ナノクラスターは金属酸化物等、無機担体に固定化されており、その反応基質、反応条件に制限があった。

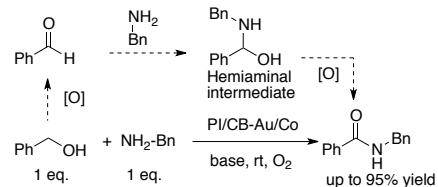
(4) そのような中、研究代表者らは既に、ポリスチレンを基盤とする内部に架橋可能な部位を有する高分子を用い、金、白金、金／白金バイメタルナノクラスターを固定化した固相触媒、高分子内包型(Polymer Incarcerated [PI] or Carbon Black Stabilized Polymer Incarcerated[PI/CB])金属ナノクラスター触媒(PI Au, PI/CB-Au, PI Pt, PI Au/Pt)を開発し(Scheme 2)，様々な酸素酸化反応に適用可能なことを見出している(S. Kobayashi, H. Miyamura, *Aldrichimica Acta* 2013, 46, 3-19.)。本触媒は、ポリスチレンのベンゼン環とナノクラスターの弱い多点相互作用で固定化を行っており、室温、空気雰囲気下でも高い活性を示す、活性を維持したまま繰り返し使用が可能である、ポリマーが反応場として作用するため基質の適用範囲が広い、といった利点を有している。

**Scheme 2**

(5) 研究代表者は既に、本触媒を用い不安定なヘミアセタール中間体を経るアルコールからの直接エステル合成に成功している(H. Miyamura, T. Yasukawa, S. Kobayashi, *Green Chem.* 2010, 12, 776-778; T. Yasukawa, H. Miyamura, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* 2011, 6, 621-627.; Scheme 1 (5)). そこで同様に反応系中、ヘミアミナル形成を起こすことにより

直接アミド合成が可能ではないかと考えた。アルコールとアミンから、分子状酸素を酸化剤として直接アミド合成の検討を行ったところ、金ナノクラスターと鉄、ニッケル、コバルトといった卑金属と同時に高分子中に固定化した触媒が、目的とするアミド合成反応に極めて高い活性と選択性を示すことを見いだした(J.-F. Soulé, H. Miyamura, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18550-18553.; Scheme 3)。これまでに、金ナノクラスターを用いるアルコールおよびアミンの変換反応は多数知られており、複数の副生成物の形成が予想される(Scheme 1, (4) IX, X, XI, XII, XIII, XIV)。

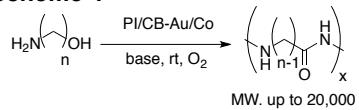
Scheme 3



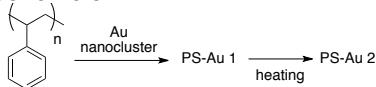
(6) さらに、研究代表者は本触媒系において、基質としてアミノアルコールを用いると比較的高分子量のポリアミド(ナイロン)が得られることを見いだした(Scheme 4)。

(7) 一方、直鎖状のポリスチレンに担持した金ナノクラスター触媒 PS-Au (Scheme 5)を用いたところ、同様にポリアミドが合成できると同時に、触媒の調製方法によっては反応終了後、金ナノクラスターのポリスチレンからポリアミドへのシフトが観測された(Scheme 5)。

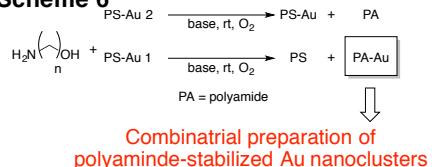
Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6



## 2. 研究の目的

(1) これまで精力的に研究開発を行ってきた酸素酸化反応に有効な高分子内包型(Polymer Incarcerated)金属ナノクラスター触媒(PI-Au, PI-Pt, PI-Au/Pt etc.)を用いて、分子状酸素を酸化剤としたアルコールとアミンからの直接アミド合成を目的に研究を行う(Scheme 1, (4))。本手法を用いることにより空気中の酸素のみを酸化剤として用い、共生成物が水のみである非常にクリーンな反応系が実現できると考えられる。さらに、ここで用いる金属触媒は空気中安定かつ取り扱いが容易で、回収、再利用も可能なことから、

極めて実践的で原子効率、E factor の面からも優れた合成系が構築できると考えられる。

(2) さらに、本手法を材料や生化学、医薬品において極めて重要な高分子であるポリアミド、ポリペプチド合成やポリアミド安定化金ナノクラスターのコンビナトリアル合成に応用し、新しい材料開発に展開する。

(3) 第一に、背景(5)の結果をふまえ、研究代表者はこれらの結果をさらに発展させ、より一般的なアミド合成、ペプチド合成に展開する。金ナノクラスターと鉄、ニッケル、コバルトといった卑金属と同時に高分子中に固定化した触媒が極めて高い選択性をもってアミド化反応を進行させることは驚くべき結果であり、また、金と卑金属の組み合わせで反応の選択性が変化したという報告は珍しいため、その反応機構解明は学術的に非常に興味深い。また、本反応は、酸素雰囲気下、室温、一当量ずつのアルコールとアミンで反応が進行するため、エネルギー効率、原子効率、E factor の面から非常に優れている。

(4) 第二に、背景(6)の結果をふまえ、より高分子量のポリアミド合成を目的として、反応条件、触媒の最適化を行う。直鎖状の基質のみならず、炭素-炭素二重結合や三重結合、アリール基等、様々な官能基を有する基質並びにジオールおよびジアミンを原料とした種々のポリアミド合成を検討する。

(5) 第三に、背景(7)の結果をふまえ、様々な、アミノアルコールやポリオール、ポリアミンを原料に多様なポリアミド安定化金ナノクラスターが調製できると考えられる。そこで得られたポリアミド安定化金ナノクラスターを用いた新たな触媒反応の開発、材料科学への展開を行う予定である。

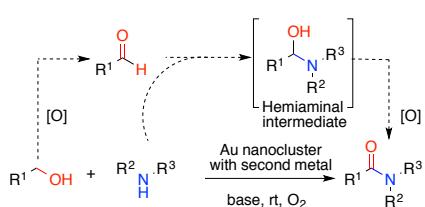
## 3. 研究の方法

(1) 金属ナノ粒子触媒を用いるアルコールとアミンから分子状酸素を酸化剤として直接アミドを合成する反応の開発において、より広い基質一般性の実現を目指し検討を行った(Scheme 7)。特に、様々なアミン、例えば、1級および2級アミン、アミノ酸誘導体、アリールアミン、アリルアミン、プロパルギルアミン等を基質に用いてアミド合成の検討を行う。この際、基質に含まれる官能基が金属ナノクラスター表面と相互作用することにより、反応性、選択性が大きく変わる可能性がある。そのような時は、第二の金属の選択が重要になると考えられる。反応性、選択性をコントロールするため、様々な金属の組み合わせ、また形成されるナノ粒子の構造についての詳細な検討を行った。

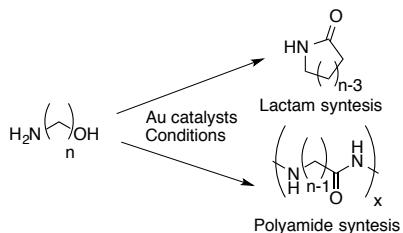
(2) アミノアルコールからのラクタム及びポリアミド合成の検討も行った(Scheme 8)。研究代表者は予備的検討として、金ナノクラスター触媒を用いてポリアミド合成が可能であるという実験結果を得ていたが(研究目的 Scheme 3)、本結果をもとに反応条件の最適化を行なった。すなわち基質濃度を調製することでラクタムとポリアミドを作り分け

ることが可能であると予想されたため、このような条件検討を精力的に行なった。

**Scheme 7**



**Scheme 8**

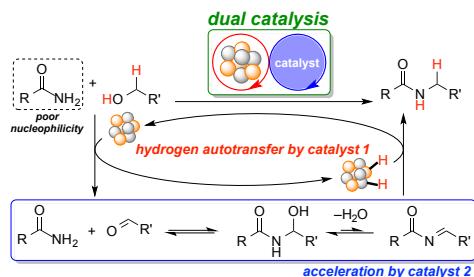


(3) 本酸化的アミド合成反応における速度論的解析、ならびに種々のコントロール実験を行ない、本反応の反応経路や反応機構の解明を行なった。同時に TEM や STEM といった高解像度電子顕微鏡による構造解析、EXAFS や XANES といった金属ナノクラスターの電子状態の観測といった構造観測を行った。これらの情報はナノクラスター触媒を理解する上で学術的な観点から重要であるとともに、さらなる効率的な反応系を見いだすためにも不可欠である。

(4) アルコールとアミンから酸素酸化反応により選択的にイミンを合成する手法の開発を行なった。イミンを選択的に得るために脱水反応が速やかに進行する必要があると考えられる。そこで、脱水反応が進行しやすい溶媒条件、金属ナノ粒子中の金属の組み合わせについての検討を精力的に行なった。また、同じ原料から、金属ナノ粒子中の金属の組み合わせを変えることで、アミドとイミン選択的に作り分けすることが可能したことから、(3) の触媒構造の解析、速度論的解析の結果と併せてその理論の構築を行なった。

(5) 一級アミドと一級アルコールからの hydrogen autotransfer 反応機構による二級アミド合成の検討を行なった。本反応の検討においては、求核力の低いアミドと反応中間体であるアルデヒドから、いかにアシリイミン中間体を効率的に形成するかが鍵となると考えられる。そこで、脱水素、水素化に有効な金属ナノ粒子触媒とアシリイミン中間体の形成を促進させるための、脱水剤もしくは Lewis 酸触媒等の添加剤の検討を精力的に行なった (Scheme 9)。

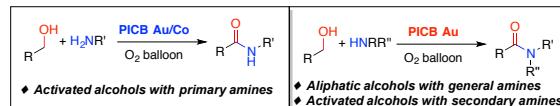
**Scheme 9**



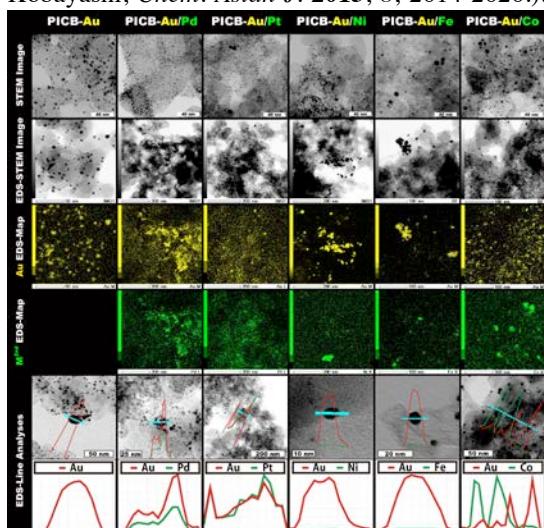
#### 4. 研究成果

(1) **発表論文①⑤** 前年度までに、金ナノクラスターとコバルトを高分子カルセランド法(PI 法)にて同一担体に固定化した触媒、PI/CB-Au/Co 触媒が、アルコールとアミンからの酸素酸化反応による直接的アミド合成において有効に機能することを見出した。今回さらなる基質一般性の拡大をめざし検討を行なった結果、チエニル基、アルキニル基、カルボキシル基を有する基質、様々な環状二級アミンを用いた場合にも高い収率で目的のアミドが得られることを見いだした。Au/Co 触媒と Au 触媒を使い分けることで、ほとんどの種類のアルコールとアミンの組み合わせにおいて、高収率で目的のアミドを選択的に得ることができた (Scheme 10)。

**Scheme 10**



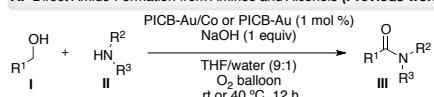
(2) **発表論文⑤** 本触媒の構造解析を走査透過型電子顕微鏡を用いて行ったところ、金と鉄族元素 (コバルト、ニッケル、鉄) が別々の粒子を形成し、それらが担体中の微小空間に閉じ込められていることがわかった (Figure 1) (J.-F. Soulé, H. Miyamura, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 2614-2626).



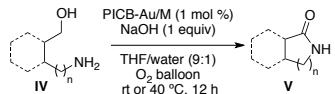
**Figure 1**

### Scheme 11

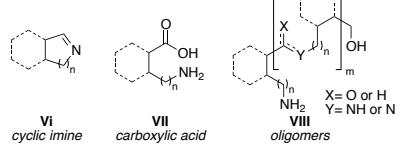
#### A. Direct Amide Formation from Amines and Alcohols (Previous work)



#### B. Direct Lactam Formation from Aminoalcohols (This work)



Plausible side products



(3) 発表論文⑫ 次に、種々のアミノアルコールを基質として用いる際、希釈条件で反応を行うことで選択的にラクタムを得ることができた。一方、濃縮条件で反応を行うとポリアミドが得られることもわかつた(Scheme 11)(J.-F. Soulé, H. Miyamura, S. Kobayashi, *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 319-321.)。

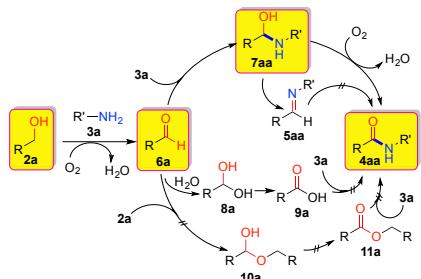


Figure 2

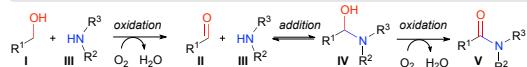
(4) 投稿論文準備中 さらに効率的な反応系を構築すべく詳細な反応機構の検討を行った。まず、反応の経時変化を観測したところ、アルデヒドが定常状態中間体として反応系中 0.2 M 程度に抑えられていることがわかつた。アルデヒドを出発原料とする場合は、高いアミド選択性を得るために、アルデヒドの定速添加する系が最も効果的であることがわかつた。(Figure 2)。

(5) 発表論文①⑧ 一方、一級アルコールとアミンから酸化的にイミンを選択的に合成する検討を行った。その結果、金とパラジウムからなる合金ナノクラスター触媒を用い、THF-トリフルオロエタノール混合溶媒中で反応を行うことで高い選択性をもってイミンを得ることができた。このように、金属の組み合わせやナノクラスターの担体中の配置を制御することで、アルコールとアミンからアミドとイミンを作り分けることができた(Scheme 12)。さらに興味深いことに、イミン形成に有効な Au/Pd 触媒は Au/Co 触媒が別々の粒子を形成していたのに対し、合金構造をとっていることがわかつた(Figure 2)。(J.-F. Soulé, H.

Miyamura, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 355-357; H. Miyamura, S. Kobayashi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1054-1066.)

### Scheme 12

#### A. Direct amides formation from alcohols and amines with PICB-Au/M (M = -, Co) (previous work)



#### B. Direct iminesformation from alcohols and amines with PICB-Au/M (this work)

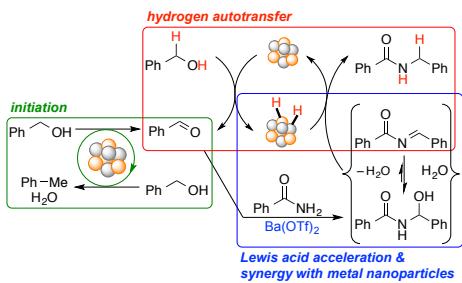
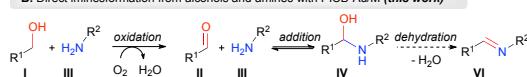


Figure 3

(6) 論文投稿中 一級アミドとアルコールの hydrogen autotransfer 機構による二級アミド合成の検討を行なった。本反応は、出発物質と生成物の酸化還元状態が一致し、酸化剤や還元剤の添加が必要ないことから、100%アトムエコノミーが達成しうる、グリーン・サステナブル・ケミストリーの概念に適合した反応系である。一方、アミドの低い求核性から、アミドを用いるhydrogen autotransferは困難で今まで実現が難しく、数例の報告があるのみであつた。種々検討の結果、高分子カルセランド型 Au-Pd 合金ナノクラスター触媒を用いたところ、良好な収率で二級アミドが合成できた。さらに反応効率の向上を目指し種々添加剤を検討したところ、Lewis 酸であるバリウムトリフラーートを触媒量用いることで定量的に目的の二級アミドが合成できた。本検討において金属ナノクラスターと Lewis 酸の共同効果による興味深い反応系を見いだすことができた(Figure 3)。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

- ① Tandem Oxidative Processes Catalyzed by Polymer-Incarcerated Multimetallic Nanoclusters with Molecular Oxygen. *Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1054-1066. (10.1021/ar400224f) 査読あり
- ②  $\alpha$ -Hydroxylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds Catalyzed by Polymer-incarcerated Gold Nanoclusters with Molecular Oxygen. *Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, Chem. Lett.* **2012**, *41*, 976-978. 査読あり
- ③ Copolymer-Incarcerated Nickel Nanoparticles with N-Heterocyclic Carbene Precursors as Active Cross-Linking Agents for

- Corriu-Kumada-Tamao Reaction. Soulé, Jean-François; Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10602-10605. (10.1021/ja404006w) 査読あり
- ④ A heterogeneous layered bifunctional catalyst for the integration of aerobic oxidation and asymmetric C-C bond formation. Miyamura, Hiroyuki; Choo, Gerald C. Y.; Yasukawa, Tomohiro; Yoo, Woo-Jin; Kobayashi, Shū, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9917-9919. (10.1039/c3cc46204h) 査読あり
- ⑤ Direct Amidation from Alcohols and Amines through a Tandem Oxidation Process Catalyzed by Heterogeneous-Polymer-Incarcerated Gold Nanoparticles under Aerobic Conditions. Soulé, Jean-François; Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2614-2626. (10.1002/asia.201300733) 査読あり
- ⑥ Polymer-Incarcerated Metals: Highly Reactive, Recoverable, and Multifunctional Nanocluster Catalysts for Organic Synthesis. Kobayashi, Shū; Miyamura, Hiroyuki, *Aldrichimica Acta* **2013**, *46*, 3-19. (<http://www.sigmaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/aldrichimica-acta.html>) 査読あり
- ⑦ Chiral metal nanoparticle-catalyzed asymmetric C-C bond formation reactions. Yasukawa, Tomohiro; Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1450-1461. (10.1039/C3CS60298B) 査読あり
- ⑧ Selective imine formation from alcohols and amines catalyzed by polymer incarcerated gold/palladium alloy nanoparticles with molecular oxygen as an oxidant. Soulé, Jean-François; Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 355-357. (10.1039/c2cc36213a) 査読あり
- ⑨ A Cooperative Catalytic System of Platinum/Iridium Alloyed Nanoclusters and a Dimeric Catechol Derivative: An Efficient Synthesis of Quinazolines Through a Sequential Aerobic Oxidative Process. Yuan, Hao; Yoo, Woo-Jin; Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2899-2904. (10.1002/adsc.201200880) 査読あり
- ⑩ Discovery of a Metalloenzyme-like Cooperative Catalytic System of Metal Nanoclusters and Catechol Derivatives for the Aerobic Oxidation of Amines. Yuan, Hao; Yoo, Woo-Jin; Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13970-13973. (10.1021/ja306934b) 査読あり
- ⑪ Polymer-Incarcerated Chiral Rh/Ag Nanoparticles for Asymmetric 1,4-Addition Reactions of Arylboronic Acids to Enones: Remarkable Effects of Bimetallic Structure on Activity and Metal Leaching. Yasukawa, Tomohiro; Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16963-16966. (10.1021/ja307913e) 査読あり
- ⑫ Selective Lactam Formation from Amino Alcohols Using Polymer-Incarcerated Gold and Gold/Cobalt Nanoparticles as Catalysts under Aerobic Oxidative Conditions. Soulé, Jean-François; Miyamura, Hiroyuki; Kobayashi, Shū, *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 319-321. (10.1002/ajoc.201200093) 査読あり
- 〔学会発表〕(計 11 件)
- ① 「多機能金属ナノ粒子触媒 ~ Innovation and creation in heterogeneous catalysis inspired by Reaxys PhD Prize」宮村浩之, Reaxys Prize Club Symposium in Japan 2014 (日本化学会第94春季年会併設), 名古屋大学, 名古屋市, 2014年03月28日(招待講演)
- ② 「多機能固相触媒としての高分子カルセランド型金属ナノ粒子」宮村浩之, 2013年度中国四国支部高分子講演会, 鳥取大学, 鳥取市, 2013年12月20日(招待講演)
- ③ "Polymer-incarcerated metal nanoclusters-Multifunctional heterogeneous catalysts" Miyamura, Hiroyuki, Intergroup Seminar, ETH Zürich, ETH Zürich, Switzerland, 2013年09月25日(招待講演)
- ④ 「高分子固定化金属ナノクラスター触媒と反応集積化による効率的合成反応」宮村浩之, 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所若手研究者セミナー, 東京医科歯科大学生体材料工学研究所, 東京都, 2013年03月01日(招待講演)
- ⑤ "Powerful organic transformations based on aerobic oxidation and reaction integration using metal nanocluster catalysts" Miyamura, Hiroyuki, Kobayashi, Shū, Reaxys Lecture (第9回平田メモリアルレクチャー併設), 名古屋大学, 名古屋市, 2013年01月09日(招待講演)
- ⑥ 「固定化金属ナノクラスター触媒による酸素酸化反応と反応集積化を基盤とした有機合成反応の開発」宮村浩之, 小林修, 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, 草津市, 2013年03月25日, (優秀講演賞(学術)受賞)
- 〔その他〕
- ホームページ等
- (1) 宮村浩之一東京大学 大学院理学系研究科 教員情報wiki  
[http://www.s.u-tokyo.ac.jp/en/people/index.php?MIYAMURA%2C\\_Hiroyuki](http://www.s.u-tokyo.ac.jp/en/people/index.php?MIYAMURA%2C_Hiroyuki)
- (2) 有機合成化学研究室  
[http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/synorg/index\\_J.html](http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/synorg/index_J.html)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 東京大学・大学院理学系研究科・特任助教  
宮村 浩之 (Miyamura Hiroyuki)  
研究者番号 : 00548943