

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410061

研究課題名(和文)パラジウム、白金混合多核錯体を反応場とする分子活性化とその変換

研究課題名(英文)Molecular Activation on the Basis of the Palladium and Platinum Mixed Multinuclear Complexes

研究代表者

田邊 真 (Tanabe, Makoto)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：80376962

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：平面構造を持つ多核錯体の研究は、二次元共役に由来する電子移動反応、小分子の活性化などユニークな化学特性を示すことが期待される。本研究では、パラジウム、白金と橋架けケイ素、ゲルマニウム配位子で構成された四核錯体が類例のない平面構造と電子密度の向上から特徴ある反応性を明らかにした。

具体的には、シリレン源を用いた改善法により、高収率高選択的な四核錯体の合成を確立した。プロトン化による金属骨格の構造変換、橋架けケイ素配位子の同時交換反応等、多核錯体特有の反応性を見出した。これは、橋架けケイ素、ゲルマニウム配位子の柔軟な配位構造に由来する新規に富む化学特性を見出した重要な研究成果である。

研究成果の概要(英文)：Two-dimensional multinuclear complexes are less common than other structurally regulated complexes such as one-dimensional complexes. Incorporation of electron-donating silylene and germylene ligands to the multimetallic complexes would confer unique chemical properties. This research reports modified preparation and chemical reactivity of tetranuclear palladium and platinum mixed complexes and their structural rearrangements of the Pd₄Si₃, PtPd₃Si₃, and Pd₄Ge₃ cores.

Preparation of the tetrapalladium complexes was modified by using silylene precursors, which was reported as aminosilylboronic ester. The direct reactions gave thermodynamically stable Pd₄ complexes in good yields. The planar-shaped tetranuclear complexes with electron-donating silylene ligands exhibited unusual rearrangements of the cores by protonation. Especially, the protonation of the Pd₄Ge₃ core underwent reversible rearrangements to give the linear structure and the relative mechanism was also considered.

研究分野：有機金属化学

キーワード：多核錯体 ケイ素配位子 パラジウム 白金 平面共役 プロトン化 反応場 可逆反応

1. 研究開始当初の背景

一次元直鎖、二次元平面などの構造規制された遷移金属多核錯体は、錯体分子内での電子勾配、基質の配位と活性化等の金属の役割分担等、単核錯体では実現できない特異な化学的性質が期待される。本研究の背景として、パラジウムと有機ケイ素、ゲルマニウム配位子で構成された平面型四核 Pd₃E₄ 錯体 (図 1(a); E = Si(1)、Ge(2))、その中心に Pt が位置する異種金属 PtPd₃Si₃ 錯体 (図 1(b); 3) は、これらの元素がすべて同一平面に位置する類例のない金属骨格を形成していることを見出した。分子軌道計算の結果、平面共役を安定化する結合性分子軌道が存在していること、電子供与性ケイ素やゲルマニウム配位子と電子豊富なパラジウム(0)や白金(0)で構成されることから、熱的な安定性と多彩な反応性を示すことが期待される。しかしながら、三核以上の多核錯体に関する系統的な報告例はない。本研究では、平面構造をもつ遷移金属多核錯体が、小分子活性化及び各種有機分子の変換反応に対して新しい反応場を提供できることが期待される。

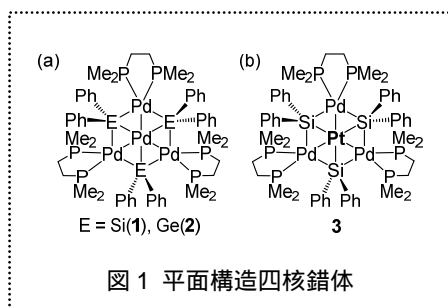


図 1 平面構造四核錯体

2. 研究目的

本研究の目的は、平面型同種及び異種多核錯体を反応場とする有機分子の活性化と化学変換反応を見出すことである。これを達成すべくために、以下の研究課題を遂行する。

- (1) Pt、Pd を含む平面構造多核錯体の効率的合成手法を確立する。
- (2) 合成した多核錯体上における小分子の活性化、有機分子との変換反応、触媒反応への応用を達成する。

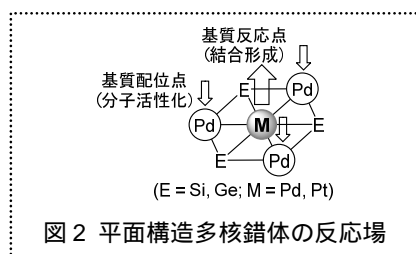


図 2 平面構造多核錯体の反応場

申請者の研究成果に基づいて立案した本

研究は、合理的な錯体の分子設計と独創的な分子変換を実現するものであり、『平面構造を基盤として、遷移元素-典型元素で構成される特異な反応場』を活かした多核金属錯体の基礎研究を開拓する(図 2)。

3. 研究の方法

(1) 有機ケイ素、ゲルマニウムを配位子とする多核金属錯体の効率的合成

一般に、電子豊富な後周期金属を含む多核金属錯体の橋架け配位子にはπ電子受容性カルボニル配位子が適しており、関連する研究論文も数多く報告されている。一方で、ケイ素、ゲルマニウム等のσ電子供与性配位子をもつ多核錯体の研究例は著しく少なく、その合成法は確立されていない。本研究では、四核錯体だけでなく、ケイ素、ゲルマニウムが橋架けする複核錯体の系統的な合成法を開発する。

(2) 多核金属錯体の骨格変換と基質活性化

通常、溶液中における遷移金属元素は凝集性が高く、その肥大化により金属コロイドを形成する傾向がある。これを防ぐために、橋架け配位子が重要な機能を果たし、その立体的効果、電子的効果により構造制御された多核錯体を形成することが可能である。本研究で対象とする平面構造四核錯体 1-3 は中心金属の配位不飽和度が高く、基質反応点として機能すること、電子供与性配位子により高い電子密度を保つことから高い反応性を示すことが期待される。

4. 研究成果

(1) 平面構造多核錯体の効率的合成

従来法では、単核錯体の熱分解反応、又は、複数の単核錯体を混合する反応であり、その副生成物との分離精製が難しく、目的とする四核錯体の収率が低下していた。その要因は二級シランや二級ゲルマン (H₂SiPh₂、H₂GePh₂) を原料とした水素原子の存在であり、Si-Si、Ge-Ge 結合形成、置換基の転位反応等の副反応を引き起こしている。そこで、京都大学の杉野目先生らが開発したアミノシリルボラン Et₂NSiPh₂BO(CH₂)₂O と呼ばれるシリレン発生剤に着目した。これは遷移金属錯体との作用により Si-N、Si-B 結合が活性化され、中性 II 価シリレン (:SiPh₂) を効率的に生じる有用な反応剤である。その副生成物は安定な B-N 結合をもつアミノボラン Et₂NBO(CH₂)₂O であり、副反応を伴わず目的とする四核錯体 1 を合成した。実際の反応には、四核錯体を構成する各元素の組成比に着目して、[Pd(PCy₃)₂]、アミノシリルボラン、二座リン配位子を 4:3:3 の比で加熱反応をおこなうと、高収率で四核錯体 1 を生成した

(図3)。更に、この反応系に $[Pt(PCy_3)_2]$ を加えると、中心に Pt が位置する $PtPd_3Si_3$ 錯体 3 の生成が確認された。四核錯体の平面共役は高い熱安定性を有しており、その熱的エンタルピーの獲得が四核錯体形成の推進力となる。従来法と比較すると、合成実験の単純化と副生成物の抑制により、格段の収率向上が達成された。

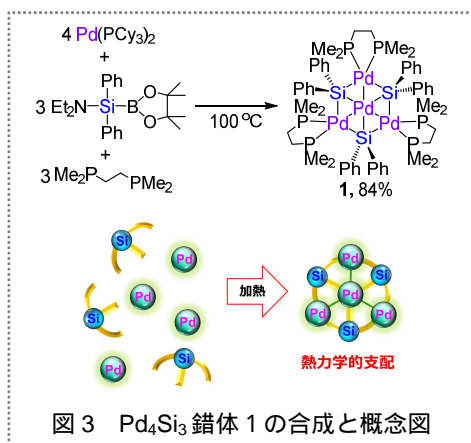


図3 Pd₄Si₃ 錯体 1 の合成と概念図

反応剤や反応条件を変えると、四核錯体形成の中間体に相当する各種錯体の合成が確認された。嵩低いリン配位子をもつ Pd(0) 錯体 $[Pd(PMe_3)_4]$ とアミノシリルボランとの反応は、金属結合を含まない既知の二核錯体 4 を生成した (図4)。配位飽和で安定な Pd-Si 結合をもつ二核錯体 4 の反応性は低く、これ以上の多核化が進行しなかった。一方、嵩高い配位子をもつ Pd(0) 錯体 $[Pd(PCy_3)_2]$ との反応では、3 個の PCy_3 を含む二核錯体 5 を生成した。Pd-Pd 結合を含む錯体 5 は、一方の Pd が配位不飽和であり、潜在的に高い反応性を示すことが期待される。

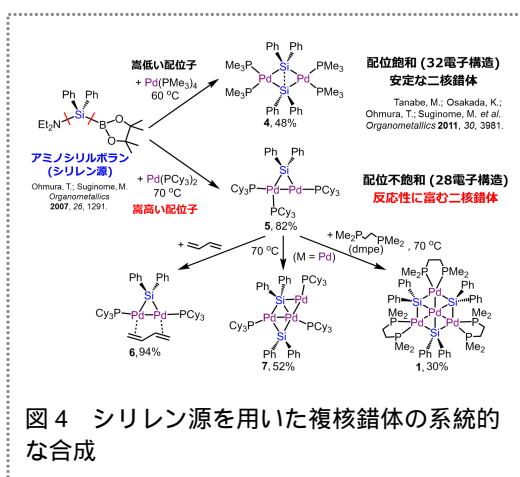


図4 シリレン源を用いた複核錯体の体系的な合成

実際に、ブタジエンとの配位子交換反応 (錯体 6)、非極性溶媒中、5 の熱分解反応では直鎖状三核錯体 7 への多核化が進行した。二座リン配位子を加えた反応では、四核錯体 1 の形成が確認された。これらの結果、シリレン

源として機能するアミノシリルボランは、支持配位子及び反応条件において幾つかの複核錯体を生成するが、その最終生成物には熱的に安定な四核錯体 1 を与えた。ブタジエン錯体 6、鎖状三核錯体 7 に対して、二座リン配位子を加えると、四核錯体が形成することを確認した。

(2) プロトン化による多核錯体の構造変換

遷移金属錯体へのプロトン化反応は 2 つの重要な要素が知られている。1 つは金属ヒドリド錯体の形成であり、電子豊富な遷移金属の電子的効果を受けて、プロトンからヒドリドへの極性変換を生じる。もう 1 つは遷移金属から有機配位子を取り除くための反応剤と利用され、金属-炭素結合が切断される。多核金属錯体の金属-金属結合は比較的弱く、プロトン化により多核構造が維持できないため、詳細な研究例はほとんどない。実際、プロトンが付加した白金三核錯体は低温のみで安定に存在することが知られている。

橋架けゲルミレン配位子をもつ四核錯体に対して、強酸であるトリフルオロ酢酸 ($pK_a(H_2O) = 10.2$) を加えると、4 つの Pd が鎖上に配列した鎖状四核錯体 $8-O_2CCF_3$ を与えた (図5)。添加したプロトンの極性変換により Pd-Pd 間に橋架けヒドリド配位子の存在が確認された。弱酸であるクレゾールとの反応でも同様な鎖状四核錯体 $8-OC_6H_4Me$ を生成した。酸性度が低いクレゾラートアニオンを持つ多核錯体を 60 °C で加熱すると、1 時間程度で平面構造体 2 を生成する逆反応が速やかに進行した。低い温度 (25 °C) では、鎖状錯体を生成する正反応の進行が確認された。このようにして、四核錯体の構造変化が温度に依存して可逆性を示す興味深い化学的性質を見出すことができた。

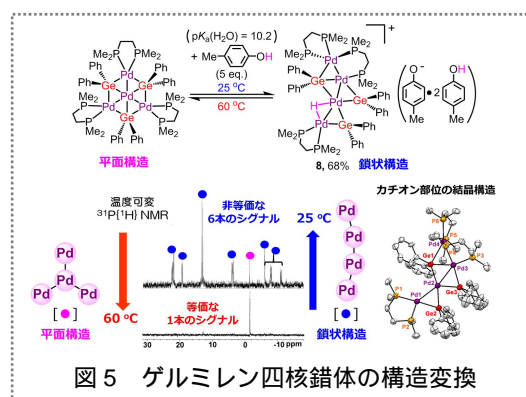


図5 ゲルミレン四核錯体の構造変換

橋架けシリレン配位子もつ四核錯体 1 でも同様なプロトン化を検討した。その結果、用いるアニオン種に応じて、多核錯体の構造が異なった (図6)。テトラフェニルホウ酸との反応は、非配位性のボレートアニオンを含み、 Pd_4Si_3 平面にヒドリド配位子が垂直方向に位

置したヒドリド付加体 **9** を与えた。一方、トリフルオロ酢酸との反応では、Pd₄Si₃ 骨格内の一つの Pd-Si 結合が切断され、平面構造の対象性が崩れたヒドリド開環体 **10** を与えた。ヒドリド付加体 **9** は平面構造を維持しているため比較的安定であり、容易に単離・構造解析に至ることができた。一方、開環体 **10** はアセトニトリル等の配位性溶媒中で容易に分解反応が進行した。これは、二重架橋構造のシリレン配位子は求電子性が高く、溶媒の電子対との相互作用を受けやすい環境にあると考察される。

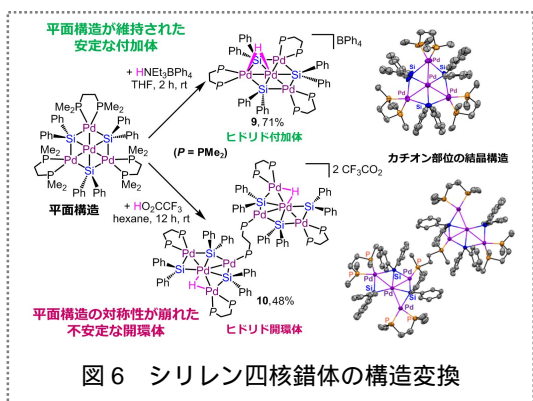


図6 シリレン四核錯体の構造変換

また、分子軌道計算を用いて、モデル分子の **9'** と **10'** の構造最適化後のエネルギー値を比較すると、開環体 **10'** がより高いエネルギーを示し、準安定構造であると示唆される ($\Delta G_{298} = 8.3$ kcal/mol)。これはプロトン化により Pd₄Si₃ 骨格内の結合長の伸張と対称性が崩れたと推測される。

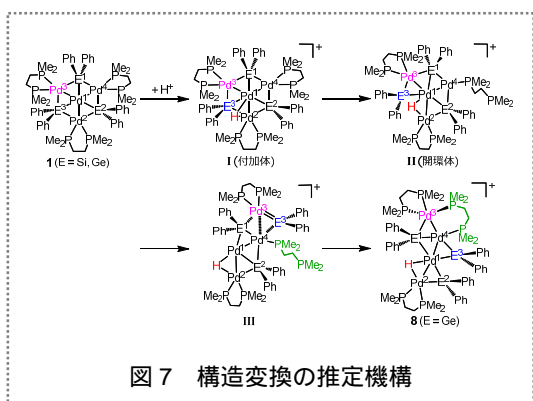


図7 構造変換の推定機構

図7に平面構造から鎖状構造への骨格変換の推定機構を示した。付加体 **I**、開環体 **II** が順次に生成して、Pd-E 結合の結合開裂が進行する。二重架橋配位子 (E³) が転位して、鎖状構造 **III** を経て、錯体 **8** を生成する。図7の構造変換は、橋架けシリレン、ゲルミレン配位子の多様な配位結合に由来すると考察される。原子半径が大きいゲルミレン配位子を持つ四核錯体はパラジウムとの結合がフレキシブルであり、各素反応過程の活性化障壁

が低く、可逆性を示すと考察される。一方、遷移金属とより強い結合を形成するシリレン配位子は、構造変換の中間体に相当するヒドリド錯体の単離が可能となった。Pd₄Si₃ 骨格の高い安定性に基づくと考察される。このようにして、ケイ素とゲルマニウム配位子をもつ実験結果を共有することで、類例のない多核金属錯体の精密合成や構造変換を理解することができた。

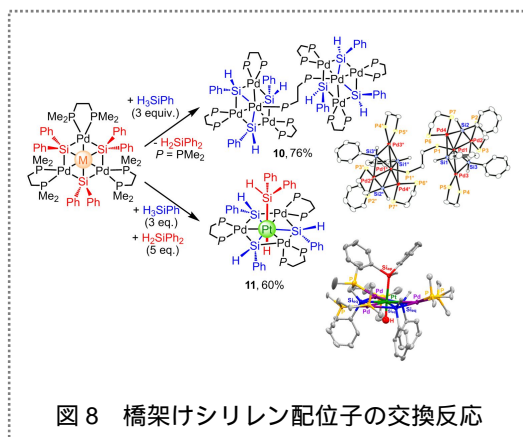


図8 橋架けシリレン配位子の交換反応

(3) 異種金属錯体を反応場とするケイ素化合物の活性化

ジフェニルシリレン配位子をもつ四核錯体 **1** に対して一級フェニルシランを加えると、橋架けシリレン配位子の交換反応が進行することを報告している (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 568)。得られた錯体はケイ素上置換基の立体障害が小さくなり、中心の Pd でキレート構造をもつパラジウム八核錯体である (図8)。PtPd₃Si₃ 異種四核錯体 **3** を用いても同様なシリレン配位子の交換反応が進行したが、その生成物はパラジウム錯体 **11** とは異なった。中心に Pt が位置することから、PtPd₃Si₃ 骨格のアピカル位に Pt-Si 結合をもつ四核錯体を生成した。さらに、アピカル位の Pt-Si 結合は置換活性であり、シリレン配位子の交換反応は速やかに進行する。この結果は、四核錯体の配位不飽和な中心金属が基質配位点として機能することを見出した。

本研究では、ケイ素、ゲルマニウムの化学的性質を利用した平面構造多核錯体の精密合成、プロトン化及びケイ素化合物による構造変化等、特異な平面構造に由来する多核金属錯体の化学的性質を理解することができた。特に、シリレン源を利用した多核錯体の合成は一般性があり、白金やパラジウムだけでなく他の金属錯体を用いることで、多核金属錯体の新しい合成の道筋となる。プロトン化による構造変換では、反応温度、プロトン酸濃度に依存した多核金属錯体の可逆的な構造変換を見出した。これはケイ素、ゲルマ

ニウム配位子の強い電子供与性が金属結合間に高い電子密度を保つため、金属結合の切断がなく、構造変換が生じていると考察される。本研究の成果は、従来の橋架けカルボニル配位子を持つ多核金属錯体と全く異なるものであり、その化学的特性は興味深いものである。

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8件)

(1) 田邊真, 岩瀬駿介, 高橋淳, 小坂田耕太郎, Tetramer and Polymer of 2,7-Dialkoxy-9H-9-silafluorene Composed of Si Backbone and π -Stacked Biphenylene Groups, *Chem. Lett.* 45, 394–396 (2016) 査読有.

DOI: 10.1246/cl.151173

(2) 田邊真, 大嶺俊平, 石川尚子, 小坂田耕太郎, 林慶浩, 川内進, Bond Formation and Coupling between Germyl and Bridging Germylene Ligands in Dinuclear Pd(I) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2679–2683 (2015) 査読有.

DOI: 10.1002/anie.201404339

(3) 田中君弥, 鴨野萌, 田邊真, 小坂田耕太郎, Ring Expansion of Cyclic Triplatinum(0) Silylene Complexes Induced by Insertion of Alkyne into a Si–Pt Bond *Organometallics* 34, 2985–2990 (2015) 査読有.

DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00291

(4) 田邊真, Pd(IV), Ni(IV) 錯体におけるカップリング反応 *Organometallics News*, 2, 72 (2015) 査読無.

(5) 田中君弥, 田邊真, 井出智仁, 小坂田耕太郎, Cationic Hydrotriplatinum Complex with Bridging Germylene Ligands, *Organometallics* 33, 2985–2990 (2015) 査読有.

DOI: 10.1021/om500309k

(6) 田邊真, 田中君弥, 大嶺俊平, 小坂田耕太郎, Triangular Triplatinum(0) Complex with Bridging Germylene Ligands. Insertion of Alkyne into the Pt–Ge Bond Rather Than the Pt–Pt Bond, *Chem. Commun.* 50, 6839–6842 (2014) 査読有.

DOI: 10.1039/C4CC00727A

(7) 田邊真, 高橋淳, 山田哲行, 小坂田耕太郎, Dipalladium Complexes with Bridging Monoalkyl or Monophenyl Silyl Ligands in the Solid State and in Solutions, *Organometallics* 32, 1815–1820 (2013) 査読有.

DOI: 10.1021/om3012486

(8) 田邊真, 高橋淳, 福田智子, 小坂田耕太郎, Nickel-Catalyzed Cyclopolymerization of Hexyl- and Phneysilanes, *Organometallics* 32,

1037–1043 (2013) 査読有.

DOI: 10.1021/om301052f

[学会発表](計30件)

田中君弥, 遠井宏幸, 田邊真, 小坂田耕太郎, Protonation of Planar Tetrapalladium Complexes with Bridging Silylene or Germylene Ligands, The 8th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals 2015 年11月16日 東京大学.

丹羽孝明, 中村優, 田邊真, 小坂田耕太郎, 橋架けシリレン-パラジウム三核錯体の合成と不飽和有機分子との反応 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, 2015年10月23-24日 滋賀 ラフォーレ琵琶湖.

鴨野萌, 田邊真, 小坂田耕太郎, 電子豊富な白金三核錯体における有機ケイ素分子の多中心的活性化, 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, 2015年10月23-24日 滋賀 ラフォーレ琵琶湖.

萩尾敏弘, 田中君弥, 田邊真, 小坂田耕太郎, 10族遷移金属をコアとする橋架けシリレン複核錯体の酸化反応, 第5回CSJ化学フェスタ2015 2015年10月13-15日 タワーホール船堀.

岩瀬駿介, 田邊真, 小坂田耕太郎, 安定な環状錯体を利用するテトラシランの効率的合成とこれを基盤とする精密重合の開発, 第5回CSJ化学フェスタ2015, 2015年10月13-15日 タワーホール船堀.

田中君弥, 遠井宏幸, 田邊真, 小坂田耕太郎, Planar Tetrapalladium(0) Complexes Bridged by Electron-Releasing Si- and Ge-Ligands: Reversible Rearrangements and Their Mechanistic Implications, 第65回錯体化学討論会, 2015年9月21-23日 奈良女子大学.

鴨野萌, 田中君弥, 田邊真, 小坂田耕太郎, アルキン挿入反応が誘起するシリレン-白金三核錯体の構造変換, 第65回錯体化学討論会, 2015年9月21-23日 奈良女子大学.

田邊真, 小坂田耕太郎, 遷移金属錯体による有機ケイ素、ゲルマニウム化合物の脱水素重合とその反応機構, 第64回高分子討論会, 2015年9月15-17日 東北大学.

田中君弥, 遠井宏幸, 田邊真, 小坂田耕太郎, 酸による平面構造パラジウム四核錯体の骨格変換, 第62回有機金属化学討論会, 2015年9月7-9日 関西大学.

田邊真, 中村優, 小坂田耕太郎, 橋架けシリレン-遷移金属複核錯体: シリレン移動反応とシロール前駆体生成, 第62回有機金属化学討論会, 2015年9月7-9日 関西大学.

鴨野萌, 田中君弥, 田邊真, 小坂田耕太郎, アルキン付加による橋架けシリレン-白金三核錯体の骨格変換反応, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26-29日 日本大学.

遠井宏幸, 田邊真, 小坂田耕太郎, Multinuclearization of Silylene-Bridged Dipalladium Intermediates Leading to the Formation of Planar Tetrapalladium Complexes, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26-29 日 日本大学.

遠井宏幸, 田邊真, 小坂田耕太郎, 異なるシリル基が架橋するパラジウム二核錯体の合成, 第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2014 年 10 月 17-18 日 ラフォーレ那須.

中村優, 田邊真, 小坂田耕太郎, 橋架けケイ素-遷移金属二核錯体を反応場とする不飽和有機分子の活性化と分子変換, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014 年 10 月 14-16 日 タワーホール船堀.

田邊真, 中村優, 小坂田耕太郎, 橋架けシリレン-遷移金属複核錯体におけるケイ素-炭素結合形成反応, 第 61 回有機金属討論会, 2014 年 9 月 23-25 日 九州大学.

中村優, 田邊真, 小坂田耕太郎, 二核シリレン遷移金属錯体へのアルキン挿入反応: 位置選択的 Si-C 結合形成機構の理解と触媒反応との関連, 第 64 回錯体化学討論会, 2014 年 9 月 18-21 日 中央大学.

田中君弥, 田邊真, 小坂田耕太郎, 有機ゲルマニウム配位子で安定化された遷移金属多核錯体による分子活性化とこれに関連する動的挙動の考察, 第 64 回錯体化学討論会, 2014 年 9 月 18-21 日 中央大学.

田邊真, 中村優, 小坂田耕太郎, Silylene-Bridged Dipalladium and Diplatinum Complexes: Some Reaction Pathways For Cyclic Si-Compounds, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2014), 2014 年 7 月 21-25 日 シンガポール.

田邊真, 田中君弥, 井出智仁, 小坂田耕太郎, Protonation of the Triangular Pt₃Ge₃ Complexes, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014 年 7 月 13-18 日 札幌.

田中君弥, 田邊真, 小坂田耕太郎, 電子供与性配位子が橋架けする白金三核錯体: アルキン配位による特異な構造変換, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日 名古屋大学.

⑲ 遠井宏幸, 田邊真, 小坂田耕太郎, Direct Preparation of the Planar-Shaped Multinuclear Palladium and Platinum Complexes and Their Reactivity, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日 名古屋大学.

⑳ 中村優, 田邊真, 小坂田耕太郎, 配位不飽和型白金、パラジウム二核錯体: 不飽和有機分子の活性化と結合形成, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日 名古屋大学.

㉑ 岩瀬駿介, 高橋淳, 田邊真, 小坂田耕太郎, 平面共役置換基をもつ有機ケイ素分子の

脱水素カップリング重合, 第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2013 年 10 月 25-26 日 箱根湯本.

㉒ 中村優, 金子暁, 田邊真, 小坂田耕太郎, 橋架けシリレン-白金二核錯体を鍵中間体とする環状ケイ素化合物の合成, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013 年 10 月 21-23 日 タワーホール船堀.

㉓ 田邊真, 大嶺俊平, 高橋淳, 小坂田耕太郎, Bond-Forming Reaction of Heavier Group 14 Elements using Late Transition Metal Complexes, 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 9 月 12-14 日 琉球大学.

㉔ 遠井宏幸, 湯本遼平, 田邊真, 小坂田耕太郎, 白金、パラジウムをコアとする平面構造多核錯体の精密合成とこれを反応場に用いる分子活性化, 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 9 月 12-14 日 琉球大学.

㉕ 田中君弥, 大嶺俊平, 田邊真, 小坂田耕太郎, 有機ケイ素、有機ゲルマニウム配位子をもつ白金三核錯体の合成と反応, 第 60 回有機金属討論会, 2013 年 9 月 12-14 日 学習院大学.

㉖ 田邊真, 有機ケイ素、ゲルマニウムを含む遷移金属錯体及び高分子の合成, 第 48 回有機反応若手の会, 2013 年 7 月 29-31 日, 茨城守屋.

㉗ 田邊真, 高橋淳, 小坂田耕太郎, 後周期遷移金属錯体による有機ケイ素化合物の環化重合, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29-31 日 京都国際会館.

㉘ 田邊真, 小坂田耕太郎, Dehydrocoupling Reactions of Organosilanes and Organogermans using Late Transition Metal Catalysis, 第 5 回 Gratama Workshop, 2013 年 5 月 29 日-6 月 1 日 東京工業大学.

〔図書〕(計 1 件)

1. 田邊真, 小坂田耕太郎 シーエムシー出版 シルセスキオキサン材料の最新技術と応用 2013 年 10 頁.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田邊 真 (Tanabe Makoto)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 80376962