

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410123

研究課題名(和文) ニッケル1価錯体触媒開発を基軸とする汎用性触媒システムの開拓

研究課題名(英文) Development of a versatile catalytic system using NHC-stabilized monovalent nickel complexes

研究代表者

松原 公紀 (Matsubara, Kouki)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：00294984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、NHCにより安定化されたニッケル1価錯体を系統立てて設計、合成、構造決定を行うとともに、それらを用いた触媒反応開発及び反応機構解明を目的とした。具体的には、いくつかの単座、2座配位子の存在下で錯体を合成し、それらの配位子を有する錯体を合成した。これらの性質についての知見を得ると共にクロスカップリング反応における触媒活性を評価した。特に従来の反応とは異なる活性様式を示したBuchwald-Hartwig Aminationについてはニッケル1価アミド錯体を中間体として単離し、それらの錯体がハロゲン化アリールとの反応においてクロスカップリング生成物を与えることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Herein, NHC(N-heterocyclic carbene)-stabilized monovalent nickel complexes were systematically designed and prepared. The obtained complexes were applied to catalysts in the several cross-coupling reactions. Several nickel(I) NHC complexes were synthesized in the presence of some phosphines, bisphosphines, pyridine and bipyridine. These compounds showed characteristic nature derived by the paramagnetic nickel(I) center. Applications using these complexes for several catalytic cross-coupling reactions of aryl halides as catalysts are also given. Particularly, intermediary nickel(I) amide complexes were successfully isolated. Moreover, it was revealed that these intermediates easily react with aryl halides to form the corresponding triaryl amines as the cross-coupling products.

研究分野：化学

キーワード：錯体・有機金属触媒 有機ニッケル触媒 クロスカップリング反応 アミノ化反応

1. 研究開始当初の背景

有機ニッケル種を触媒として用いる均一系触媒反応の開発研究は、これまで非常に多く行われてきているものの、対応するパラジウムのそれと比較して非常に少ない。これは0価種の不安定性などによる相対的な触媒活性の低さなどが問題である、あるいは毒性をもつと信じられているためである。しかしながら、ニッケルカルボニル以外に毒性を持つものはほとんどなく、また鉄やコバルトなどと共にこれらの最上列遷移金属種は活性の高い貴金属触媒の代替物として近年非常に注目を集めている。このため、従来よりも高い活性を有し安定なニッケル触媒前駆体の開発は急務となっている。その糸口の一つとして、申請者はこれまでに、かさ高いN-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子がニッケル1価錯体を安定化できることを初めて見出し、2核および単核1価錯体を開発し、初めて触媒として用いることに成功している(図1)。ハ

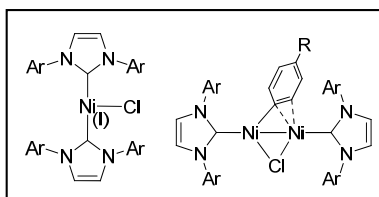
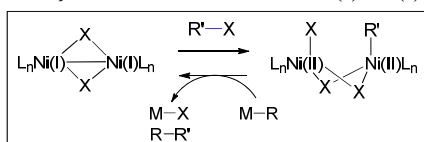
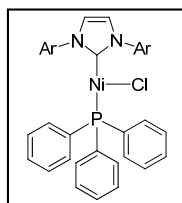


図1 Ni(I)錯体

ロゲン化アリールの Kumada カップリングでは、従来技術に比較して少ない触媒添加量、低い反応温度でも容易に進行することを見出している(Chem. Commun. 2010)。その後、国外の研究者によって類似の単核ニッケル1価錯体の合成およびクロスカップリング反応に関して2件報告されたものの[1]、実際の活性種となる2核ニッケル1価錯体の関与、およびその特性に関する研究については全く知られていなかった。しかし平成24年度までの「基盤研究(C)」による研究では、この1価錯体を用いた Kumada クロスカップリング反応の反応機構解明に大きく迫ることに成功した。最大の特徴は、通常0価2価の触媒サイクルを、不安定な0価や3価を経由せず、1価2価のよりエネルギーギャップの少ないプロセスで構築できる点にある(下図)。2核構造のため、Ni(I)-Ni(I)にハ



ロゲン化アリールが酸化的付加すると、Ni(III)ではなく、Ni(II)-Ni(II)になる(Organometallics 投稿中)さらに還元過程において1価種を生成し0価種生成を経由しないことは、ニッケル触媒がパラジウムに比肩する能力を得るため非常に重要である。一方、空気・水に対して非常に不安定な2核錯体を安定化するため単座配位子を導入し、単核ニッケル(I)錯体(右図)を合成することにも成功している(Chem. Lett. 2011)。以上のニッケル1価錯体の触媒開拓、機構研究は、新たな有機反応開発に繋げることで、大きく発展



することが期待される。例えば、申請者がこれまでに得た重要な知見は、ハロゲン化アリールの Buchwald-Hartwig Amination において、これらの錯体が特異な基質選

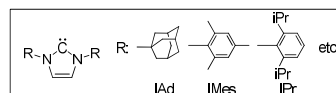
択性を有する点である。(JOC 2007, Chem. Lett. 2011)

2. 研究の目的

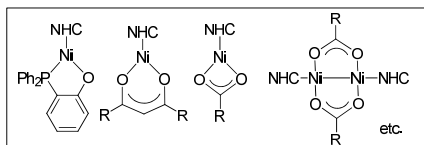
NHCにより安定化されたニッケル1価錯体は、種々の触媒反応において高活性かつ特異な触媒活性を発現する可能性を示している。しかしながら国内外の研究例を見ても先に述べたニッケル1価の性質に着目した系統的な触媒・反応開発研究はこれまでない。そこで本研究では次の点(1)-(4)に着目し、さらなる研究の発展を踏むことでこの問題を着実に解決していきたい。すなわち、(1)NHC配位子を持つニッケル1価錯体が系統的に合成された例はないことから、これらのニッケル1価錯体を基盤骨格とし、2核あるいは単核上の架橋配位子、あるいはNHC配位子の適切な変換によって、安定に取り扱える一連のニッケル(I)触媒前駆体を開発する、(2)ニッケル1価錯体はハロゲン化アリールのクロスカップリングに対して高い活性を有することから、これまでニッケルでは不利とされるクロスカップリング反応(例えば園頭反応やアリール化、Heck反応、弱酸性C-H水素を有するチオフェン類などのアリール化)に適用し、適用範囲や反応性などについて調査する、(3)ジエンやエノン、などの架橋可能な不飽和種の1,4-挿入反応を利用した3成分連結反応、またイリドやベンザインによる金属ハライドの求核的置換を利用した3成分連結反応などの新規有機反応を達成する、(4)配位不飽和な2核ニッケル(I)錯体と、その2核構造を考慮した基質(一方のニッケルに配位し、他方のニッケルで不活性部位が酸化付加できる基質、2つのニッケルに2か所で架橋して同時に活性化を受ける基質、など)を反応させ、付加生成物を単離、構造決定する。以上の研究を通し、ニッケル1価2核錯体を真の活性種とする新たな有機触媒反応設計の道が拓けるものと考えている。

3. 研究の方法

申請者は、新たなニッケル1価触媒系の構築のため、3年間で上記の(1)-(4)の4つの小テーマを設定している。これらの小テーマに基づく研究方法・計画は次のとおりである。(1)これまでに申請者が合成し、構造決定を行ってきたニッケル錯体は全てIPr(下図)を支持配位子として持つものであるが、IMes, IAdなどを用いることで金属周りの立体的環境を制御できる。例えばIMes錯体ではHeck反応などで起こる脱離反応が進行しやすくなる。

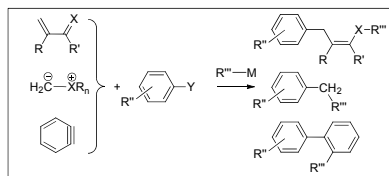


予備的にホスフィン/IMes 混合配位ニッケル(I)錯体の合成に成功しており、同様の手法で合成できると考える。一方、金属ハロゲンを架橋配位で置換することで単核構造をより安定化できると考えており(下図)、単離、構造決定したうえで触媒反応に適用する。(2) 適用する触媒反応は、もニッケルを用いた場

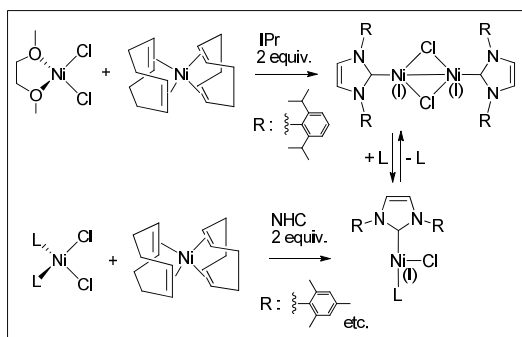


合には挑戦的なものであるが、特にニッケルでは例のない C-H 結合の活性化を伴うプロセスの構築に注目している。すでにいくつかの予備的な結果を得ているものの、満足いくものではない。これらの反応検討を通じ、基質の一般性を探るとともに、錯体構造や反応条件による高効率反応の実現を目指す。(3) 特にイリドを挿入因子として導入する反応に注目している。これまでイリドを触媒的分子変換反応に用いた例はほとんどなく、カチオン性元素 (P, S, N, Si, etc) や炭素上の置換基によって豊富な炭素ソースとなりうるため、反応のパラエティも多岐にわたると考えられる(下図)。新たな C1 あるいは C2 ユニット導入法として極めて魅力的と考えていることから、

本研究では種々の条件検討の中から少なくとも 2~3 の反応につい



て是非達成したいと考えている。(4) 配向基の導入による C-H 結合活性化はルテニウムやロジウム、パラジウムを用いて盛んに行われている。これに対し、多核構造に導入する基質が配向基に対して離れた位置で活性化を受けることはルテニウムクラスターの反応では明らかである。[2] かさ高い配位子を用いた触媒反応で配向基から離れた位置の C-H が置換される例も観察されており、本研究では、触媒反応への展開を見据え、チオフェンなどの芳香族 C-H 結合がニッケルに酸化的付加した生成物を捕捉し、構造決定したい。



以上の検討は 3-4 名の学部 4 年次生、1-2 名の修士課程大学院生、1 名の博士課程大学

院生の研究協力のもとに進める。各々の研究テーマは独立しながら有機的に結びついており、総括的な研究推進は松原が全体の進捗を把握しながら進めていく。このような研究推進によって、ニッケル 1 価錯体を触媒として利用する汎用触媒システムの確立を目指すことができると考えられ、さらにその先の新たな触媒反応の創生へと結びつくものと考えている。

4. 研究成果

(1) ニッケル 1 価錯体の合成および構造解析

いくつかのニッケル 1 価錯体を新たに合成することに成功した。具体的には、かさ高い IPr を有する 2 核ニッケル 1 価錯体から、トリフェニルホスフィン以外に垂リン酸トリフェニル、ピリジン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、2,2'-ピピリジンを加え、それぞれの配位子が配位した単核ニッケル 1 価錯体を合成し、それら全ての結晶構造を X 線回折法を用いて決定した。SQUID 測定を行ったところ、どの錯体もニッケル上に不対電子を 1 電子有する S=1/2 の状態であることが分かった。一方、2 核ニッケル 1 価錯体を形成できない IMes を有する単核ニッケル 1 価錯体については、トリフェニルホスフィンを持つ錯体 NiX(IMes)(PPh₃) (X = Cl, Br) について、塩化物、臭化物をそれぞれ Ni(COD)₂ と NiX₂(DME)₂ (X = Cl, Br) にカルベン配位子を加えることで合成することに成功し、これらの錯体も単結晶 X 線構造解析により構造決定することができた。

ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンを有するニッケル 1 価錯体[NiX(IPr)]₂(DPPB)は、それぞれのリン原子が別のニッケルに配位する 2 核錯体であり、ニッケル 1 価原子が近傍に存在する。そのため 2 核 1 価錯体との平衡反応が容易であるものと予想したが、予想に反しニッケル 0 価錯体 Ni(DPPB)₂ およびニッケル 2 価錯体 NiCl₂(IPr)₂ に不均化反応を起こしやすいことが分かった。リン原子間のメチレン鎖がより少ないビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンやビス(ジフェニルホスフィノ)エタンは、ニッケル 1 価錯体を形成後、ただちに不均化反応を起こし、同様のニッケル 0 価錯体、2 価錯体を与えることが分かった。この結果は、ニッケル 1 価種が空間的に近接すると電子移動が起こり 0 価と 2 価を生成することを示しており、興味深い結果である。以上の錯体合成の結果および構造決定、ビスホスフィン錯体の挙動については、現在米化学協会 Organometallics 誌に Full article として投稿中である。

(2) **触媒反応開発**: 本研究の準備状況として、申請者はこれまでに得られたニッケル 1 価錯体を触媒として用いるハロゲン化アリールのクロスカップリング反応、特にピアリールアミン類との Buchwald-Hartwig Amination を達成してきた。得られた錯体の触媒能を評価するため、同様の条件におけるハロゲン化アリールの Amination について検討した。そ

の結果、興味深いことにニッケルに結合した配位子の種類によって反応の効率が変化する結果を得た。特にピリジンや2,2'-ピピリジンはトリフェニルホスフィンと同様の触媒能を有する一方で、より電子受容性のトリフェニルホスファイトでは反応効率が大きく低下した。この結果より、クロスカップリング反応においては少なくともこれらの配位子は熱的に脱離し、配位不飽和な13電子中間体を經由していることが示唆された。同様の知見は連携研究者による計算化学によっても得られており、NHC配位子を有するニッケル1価種は乖離的な機構で配位子を脱離させる、平衡反応が存在する可能性が高いことがDFT計算によって裏付けられた。

同じく、IMesが配位したニッケル1価錯体については、これまでにIMesが2分子配位したニッケル1価錯体においてハロゲン化アリールの鈴木カップリング反応が報告されていることから同様に触媒反応活性を調査した。その結果、トリフェニルホスフィンが1分子置換した錯体でも鈴木カップリング反応を触媒し、同程度の活性を示すことが分かった。

クロスカップリング反応以外にもアリールボロン酸エステルを用いたアルケンのヒドロアリール化反応およびHeck反応を達成することができた。このような反応はパラジウムやロジウムを用いた反応が知られているが、ニッケルを触媒として用いた例はほとんどない。この反応はNaOtBuなどの還元剤の存在下で進行し、ニッケル触媒が存在しなければ反応しない。またニッケル0価種を用いて反応を行うと、触媒効率が低下した。IPrを配位子にもつニッケル1価錯体を用いると、良い活性を示したことから、本反応はニッケル1価錯体が触媒活性種となっている可能性がある。本反応は条件により、ヒドロアリール化生成物であるアルキルベンゼン誘導体及びHeck反応生成物であるビニルベンゼン誘導体の混合物が様々な比率で得られる。特に、ラジカルトラップ剤として知られるTEMPOを加えた実験では、ヒドロアリール化反応のみが完全に抑制されたことから、2つの化合物を与える触媒活性種が異なること、また選択的なHeck反応の進行を確認することができた。重水素ラベル実験の結果では、重水素化メタノールを用いた場合にはヒドロアリール化生成物に一つだけ重水素が導入されることが分かった。この結果よりヒドロアリール化反応の水素源は反応系中にわずかに混入している水などのプロトンソースであることが分かった。しかしながら、過剰なメタノールの添加は反応を加速させなかったことから、プロトンの付加が律速段階ではないことが分かる。本反応は様々なアルケンに適用可能であった。末端アルケンや分子内アルケンを選ばず、またアルキル基をもつものやアリール基をもつものに適用可能である。ボロン酸エステル誘導体の代わり

にアリールボロン酸を用いると反応は進行しないが、いくつかのボロン酸エステル誘導体を用いることが可能であった。

(3) **反応機構解明**：ニッケル1価錯体を触媒とするピアリアルアミン類とのBuchwald-Hartwig Aminationは、従来のパラジウム・ニッケルなどを用いる類似の反応と比べ、塩基性の低いアミン類に対する効率が高い点の特徴である。これにより、本反応は特に電子材料などの電子輸送剤として知られるトリアリアルアミン誘導体の合成法としての可能性がある。以上から、本反応の反応機構を解明することにした。非常に興味深いことに、IPrを有するニッケル1価錯体は塩基の存在下でジアリアルアミン誘導体を反応させると、トランスメタル化が瞬時に進行し、ニッケル1価アミド錯体が生成することを明らかにした。これらの錯体はジフェニルアミン、インドール、カルバゾール等を原料とする様々なアミドを有している。これらの錯体は単結晶X線構造解析でその構造を決定することができたが、それらの安定化には錯体上の2,2'-ピピリジン配位子が大きく貢献していることが予想される。一方、このようなキレート型2座配位子が存在しない場合にも触媒反応が進行する可能性を考慮し、2,2'-ピピリジン配位子がない条件でのアミド錯体中間体の捕捉を試みた。その結果、非常に珍しい2配位13電子構造を持つニッケル1価錯体[Ni(IPr)NPh₂]の構造を明らかにすることができた。これまでにアルキル基を有するニッケル1価2配位13電子錯体は報告されているものの、アミドが配位した同様の錯体の例はこれが初めてである。

以上の成果を受け、得られたアミド中間体を用いたピアリアルアミン類によるハロゲン化アリールの化学量的なアミノ化反応を検討した。その結果、2,2'-ピピリジンの存在下、非存在下のどちらにおいても反応は進行し、再現よく予想されたクロスカップリング生成物を70%以上の収率で与えることが示された。以上は、ニッケル1価ハロゲン化物にアミドイオンが作用し、トランスメタル化反応によってニッケル1価アミド錯体が中間体として得られるとともに、これらが触媒活性を有していること、すなわちニッケル1価種が触媒活性を示すことを明確に示す結果となった。これまでもハロゲン化アリールのBuchwald-Hartwig Aminationにおいてニッケル1価錯体が作用していることは提案されてきたが、実際にニッケル1価中間体を捕捉してその構造を明らかにし、触媒能を評価した例はこれまで皆無であり、非常に重要な結果であるということが出来る。

以上まとめると、本研究においてニッケル1価錯体を触媒とする次のいくつかの重要な知見を得るとともに、新たな触媒プロセスの開拓を進めることができた。すなわち、(1)かさ高いIPrを有する2核ニッケル1価錯体から、トリフェニルホスフィン以外に亜リン

酸トリフェニル、ピリジン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、2,2'-ビピリジンを加え、それぞれの配位子が配位した単核ニッケル1価錯体を合成し、それら全ての結晶構造をX線回折法を用いて決定した。特にこれらの錯体のうち、2,2'-ビピリジンを有する錯体は他の錯体とは異なり、4配位の17電子骨格を有し、15分程度ならば結晶状態で空気中の取り扱いが容易である。この点は、これまでニッケル1価錯体において最も大きな欠点である空気に対する不安定性の問題を一定のレベルで解決するものである。(2) Buchwald-Hartwig Amination, Suzuki Coupling, などの既存の反応がニッケル1価錯体を用いて可能であるか、等の検討を行った。その結果、Aminationについては他の触媒システムと反応性の傾向が異なり、異なる反応機構で進行している可能性がある。(3) 最後に、ニッケル1価錯体を触媒とするBuchwald-Hartwig Aminationの反応機構解明を目的として反応中間体の捕捉を試みた結果、ハロゲンがアミド配位に置換された触媒反応中間体を捕捉し、その構造を明らかにすることに成功した。以上の結果は、これまで不明であったニッケル1価錯体の反応性についての重要な知見を与えており、同時に触媒としての今後の可能性を大いに示唆するものであると考えられる。

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4件)

(1) "Bimetallic Cu(I) complex with a pyridine-bridged bis(1,2,3-triazole-5-ylidene) ligand" Haruka Iwasaki, Yuta Teshima, Yuji Yamada, Ryuta Ishikawa, Yuji Koga, Kouki Matsubara (査読有) *Dalton Transactions*, **2016**, 45, 5713-5719.

DOI:10.1039/C6DT00008H

(2) "Isolation and Structures of 1,2,3-Triazole-Derived Mesoionic Biscarb-ones with Bulky Aromatic Groups" Haruka Iwasaki, Yuji Yamada, Ryuta Ishikawa, Yuji Koga, Kouki Matsubara (査読有) *European Journal of Organic Chemistry*, **2016**, 9, 1651-1654.

DOI:10.1002/ejoc.201501626

(3) "Synthesis and Structure of Homoleptic Iron Complex Bearing Pincer-Type 1,2,3-Triazol-5-ylidene" Haruka Iwasaki, Yuji Koga, Kouki Matsubara, *Organic Chemistry Current Research*, **2016**, S6, 1-5.

DOI:10.4172/2161-0401.S6-001

(4) "Aluminum Complex Initiated Copolymerization of Lactones and DL-Lactide to Form Crystalline

Gradient Block Copolymers Containing Stereoblock Lactyl Chains" Kouki Matsubara, Kiyoka Eda, Yuki Ikutake, Misato Dan, Nao Tanizaki, Yuji Koga, Munehisa Yasuniwa, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2016**, 54, ASAP.

DOI: 10.1002/pola.28131

[学会発表](計15件)

(1) Takahiro Inatomi, Yuji Koga, Kouki Matsubara, "Buchwald-hartwig Amination of Aryl Halides Catalyzed by Ni(I) Complexes and Studies on the Reaction Mechanism" 27th International Conference of Organometallic Chemistry (国際学会), Melbourne Convention and Exhibition Centre, 2016年07月19日

(2) Kouki Matsubara, Haruka Iwasaki, Yuta Teshima, Ayame Tajiri, Yuji Koga, "Tridentate 1,2,3-Triazol-5-ylidene Complexes of Iron, Nickel and Copper" 27th International Conference of Organometallic Chemistry (国際学会), Melbourne Convention and Exhibition Centre, 2016年07月19日

(3) 手嶋裕太, 田尻菖, 岩崎春香, 古賀裕二, 松原公紀, 「1,2,3-triazol-5-ylideneを配位子とする銅(I)2核錯体の合成と触媒反応への応用」日本化学会第96春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016年03月25日

(4) 田尻菖, 手嶋裕太, 岩崎春香, 古賀裕二, 松原公紀, 「三座のメソイオン性カルペンを持つニッケル錯体の合成と反応」, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016年03月25日

(5) 角祥伍, 古賀裕二, 松原公紀, 「コバルト錯体によるビスピナコールボランを用いたアルケン類の位置選択的ヒドロホウ素化反応」, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016年03月24日

(6) Takahiro Inatomi, Yuji Koga, Kouki Matsubara, "Buchwald-Hartwig Amination of Aryl Halides Catalyzed by Ni(I) Complexes and Studies on the Reaction Mechanism" PACIFICHEM2015 (国際学会), Hawaiian Convention Center, 2015年12月18日

(7) Yuji Koga, Kouki Matsubara, "Synthesis and Luminescence of Sterically Regulated Iridium Complexes" PACIFICHEM2015 (国際学会), Hawaiian Convention Center, 2015年12月18日

(8) Kouki Matsubara, Yuji Koga, Keita Nonaka, Takahiro Inatomi, "Dinickel(I) Complexes Bearing Bulky NHC Ligand as Catalysts in the Kumada-Tamao-Corriu Coupling of Aryl Halides" PACIFICHEM2015 (国際学会), Hawaiian Convention Center, 2015年12月18日

(9) Takahiro Inatomi, Yuji Koga, Kouki Matsubara, "Buchwald-Hartwig Amination of

Biarylamines Catalyzed by Ni(I) Complexes and Studies on the Reaction Mechanism” 13 t h International Kyoto Conference of Organic Chemistry (国際学会), リーガロイヤルホテル京都, 2015年11月11日

(10) Keita Nonaka, Yuji Koga, Kouki Matsubara, “Catalytic Hydroarylation Reaction of Alkenes Using Aryl Boronic Acid Ester” 13 t h International Kyoto Conference of Organic Chemistry (国際学会), リーガロイヤルホテル京都, 2015年11月11日

(11) 手嶋裕太, 岩崎春香, 古賀裕二, 松原公紀, 「メソイオン性カルベン配位子を有する pincer 型銅 1 価錯体の合成と反応」第 65 回錯体化学討論会, 奈良女子大学, 2015年09月22日

(12) 角祥伍, 古賀裕二, 松原公紀, 「かさ高い NHC 配位子を有するコバルト錯体によるアルケンの触媒的ヒドロホウ素化反応」第 65 回錯体化学討論会, 奈良女子大学, 2015年09月22日

(13) 稲富貴裕, 古賀裕二, 松原公紀, ”A Mechanistic Study in Buchwald-Hartwig Amination Catalyzed Ni(I) complexes bearing 2e donor ligands” 第 62 回有機金属化学討論会, 関西大学千里山キャンパス, 2015年9月8日

(14) 野中恵太, 古賀裕二, 松原公紀, ”Hydroarylation Reaction of Alkene by the Nickel Catalyst Using the Aryl Boronic Acid Ester” 第 62 回有機金属化学討論会, 関西大学千里山キャンパス, 2015年9月8日

(15) 岩崎春香, 古賀裕二, 松原公紀, ”Synthesis and Behavior of Iron Complexes Bearing Tridentate 1,2,3-Triazole-ylidene” 第 62 回有機金属化学討論会, 関西大学千里山キャンパス, 2015年9月9日

〔その他〕

福岡大学研究者情報

<http://resweb2.jhk.adm.fukuoka-u.ac.jp/FukuokaUnivHtml/info/4016/R107J.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松原 公紀 (MATSUBARA KOUKI)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号: 00294984

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: