

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：16301
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2013～2015
 課題番号：25820394
 研究課題名(和文) 遷移金属錯体内包ゼオライト触媒を用いたフェノールの一段階合成プロセスの開発

 研究課題名(英文) Development of single-step synthesis of phenol over transition metal complexes encapsulated into zeolite

 研究代表者
 山口 修平 (YAMAGUCHI, Syuhei)

 愛媛大学・理工学研究科・准教授

 研究者番号：50397494

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：フェノールは化学工業において様々な有機物の中間体である。フェノール類の多くは多段階プロセスで工業的に生産されている。例えば、クメン法は3段階プロセスであり、フェノールの商業的な生成方法として最も広く用いられている。一方、環境に優しい酸化剤を用いたベンゼンからフェノールへの直接水酸化が大変注目を集めている。

鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いてベンゼンの酸化反応を行ったところ、アセトニトリル溶媒中に水を添加することで触媒活性が増加した。触媒活性は各溶媒の比が等しくなったところで最大となることがわかった。24時間反応後、その触媒の触媒回転数は、均一系触媒よりも高い値を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Phenols are valuable organic intermediates in the chemical industry. Most of these phenols are industrially produced by multistep processes. For example, a three step cumene process has been employed widely as a commercial process for the production of phenol. On the other hand, the direct catalytic hydroxylation of benzene to phenol with environment-friendly oxidants has attracted much attention.

Catalytic activity of iron complexes-encapsulated zeolite catalyst ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+@Y}$) for oxidation of benzene increased with increasing the amount of water added into acetonitrile. Maximum value of catalytic activity was obtained, when the volume ratio of the solvents was equal ($\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$). After reaction at 24 h, the turnover number of $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+@Y}$ was higher than that of $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ as a homogeneous catalyst.

研究分野：触媒化学

キーワード：フェノール合成 ベンゼン酸化 固体触媒 金属錯体触媒 ゼオライト 一段階合成 過酸化水素

1. 研究開始当初の背景

有機基質の水酸化反応は、有機合成化学・有機工業化学プロセスにおいて最も重要な反応プロセスの一つである。ベンゼンからフェノール、メタンからメタノールなど有用な化合物の水酸化反応が知られているが、これらは多段階のプロセスで進行しているため、多くの副生成物が発生し、合成には多くのエネルギーが必要となる。一方、生体系に着目すると、ベンゼンからフェノール、メタンからメタノールへの反応を水中、酸素を酸化剤として常温・常圧で一段階の反応プロセスで選択的に進行する遷移金属含有酵素が存在する。それらの活性中心には単核、二核の銅や鉄イオンで構成された活性中心を有することがわかっており、活性中心を模したモデル錯体が多く報告されているが(Que and Tolman, *Science*, **455**, 333 (2008))、オレフィンのエポキシ化反応などが選択的に進行する触媒の報告例はあるものの、選択的水酸化反応はほとんど実現されていない。

我々はこれまでに、銅含有酵素の活性中心近傍の構造を模倣した低分子量銅錯体を独自に設計・合成し、銅-活性酸素種、その中でも特に単核銅-ヒドロパーオキシ種の性質について検討を行ってきた(*Sci. Tech. Adv. Mater.*, **6**, 34 (2005))。配位子内に水素結合形成部位を導入し、ヒドロパーオキシ種との相互作用について検討したところ、水素結合部位の位置により安定化・活性化という相反する性質を制御できることを明らかにした(*Chem. Lett.*, **33**, 1556 (2004), *Inorg. Chem.*, **42**, 6968 (2003))。また、中心金属周りが平面四配位型となるように設計した三座型配位子を用いた単核銅-ヒドロパーオキシ錯体がチオエーテルの酸化反応に非常に高い活性を示し、金属周りの構造制御がヒドロパーオキシ種の活性化に重要であることを指摘した(*Chem. Commun.*, 2700 (2003))。さらに、その銅錯体は過酸化水素を酸化剤として用いた炭化水素類に対する酸化反応に比較的良好な触媒活性を示すことが明らかとなったが、この銅錯体は均一系触媒として働くために触媒の回収・再利用が困難であり、さらに銅錯体の配位子部分が分子間酸化されるために失活が起きることが問題点として残った。

2. 研究の目的

我々は、Y型ゼオライト空孔内に均一系錯体を固定化することで、上記の問題点を克服することができると考えた。このゼオライト空孔内に鉄錯体を合成し、シクロヘキセンと過酸化水素を酸化剤として用いて酸化反応を行ったところ、2-シクロヘキセン 1-オールつまりアルコールが約 90%という高い選択率で生成した。この反応を鉄錯体のみで行った場合、アルコールの選択率が著しく低かった。しかもスーパーケージ内に鉄錯体を閉じ込めた触媒は同じ反応を 3 回繰り返し行っ

ても選択率は約 90%を保っていた。また、水溶媒中で反応を行うと、この鉄錯体内包ゼオライト触媒は同様なアルコールの収量とほぼ 100%という非常に高い選択率を示すことがわかった(*Chem. Lett.*, **41**, 713 (2012))。一方、近年報告されている金属錯体内包ゼオライト触媒を用いたシクロヘキセンなどの有機基質に対する酸化反応では、アルコール生成の選択率は 26 - 50%程度と非常に低いという結果が得られている(Costa et al., *J. Mol. Catal. A*, **282**, 149 (2008), Chen et al., *J. Catal.*, **257**, 215 (2008))。

上記のような、シクロヘキセンの酸化反応過程では、アルコールが生成した後、さらに酸化されてケトンを生じる。前述のアルコール生成の選択率の低い理由として、生成したアルコールの再酸化が原因であると考えられる。申請者の鉄錯体をゼオライトに内包した系では、ゼオライトの空孔内に、鉄錯体とともにイオン交換の際に残存しているナトリウムイオンが存在している。このナトリウムイオンが生成したアルコールを捕捉するために再酸化を抑制し、結果としてアルコールの高選択性が発現したと考察している。

さらに、過酸化水素を酸化剤として用いて、反応が進行しにくいベンゼンを基質として酸化反応を検討した結果、触媒的に酸化反応が進行し、アセトニトリル溶媒中で選択的に水酸化反応が進行し、フェノールのみが生成することが明らかとなった。また、水を溶媒としたときもベンゼンの水酸化反応が進行し、フェノールとカテコールが生成することを確認している。

そこで、本申請の研究では、ゼオライト空孔内の遷移金属錯体部分を触媒活性部位、カチオン部分をアルコール捕捉部位(生成物捕捉部位)とみなし、ベンゼンからフェノールへの選択水酸化反応を触媒する固体酸化触媒の開発し、その触媒の活性・選択性・寿命に関する様々な反応条件について検討することで、ベンゼンからフェノールへの一段階合成プロセスを確立を目指して研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、(1) 遷移金属錯体内包ゼオライト触媒(不均一系触媒)の設計及び合成(比較として、均一系遷移金属錯体触媒も合成)、(2) 合成した遷移金属内包ゼオライト触媒の物性評価、(3) 酸化反応による各触媒の性能評価の 3 項目について分担して研究を遂行した。まず、シクロヘキセンの選択的水酸化能を有する鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いて、過酸化水素を酸化剤としたベンゼンの酸化反応を行い、フェノールの生成量からこの触媒の水酸化能を検討した。この知見をもとにして、遷移金属錯体部分(触媒活性部位)やカチオン部分(生成物捕捉部位)を変換し、

さらにフェノールの一段階合成反応に適した触媒の開発を推進した。

(1) シクロヘキセンの選択的水酸化能を有する鉄 ピピリジン錯体内包ゼオライトを触媒とし、過酸化水素を用いたベンゼン類の酸化反応を様々な反応条件下で行い、この触媒のベンゼン水酸化能力について検討を行った。また、ゼオライト細孔内に合成した鉄錯体を別途、均一系錯体触媒として合成し、同様な条件でベンゼンの酸化反応を行い、比較することで反応メカニズムについて検討した。また、種々の溶媒を用いて反応を行った。(2) 遷移金属錯体内包ゼオライト触媒の触媒活性部位にある遷移金属錯体部分を変換し、その触媒を用いたベンゼン類の酸化反応を行い、ベンゼン水酸化能力について検討した。ゼオライトの空孔内で合成する遷移金属錯体を別途均一系遷移金属錯体として合成し、内包触媒との活性・選択性の違いについて比較検討した。(3) 遷移金属錯体内包ゼオライト触媒の生成物捕捉部位にあるナトリウムイオン(カチオン)を変換し、その触媒を用いたベンゼンの酸化反応を行い、フェノール水酸化能力について検討した。

4. 研究成果

研究成果を研究計画の項目ごとにまとめた。

(1) ベンゼン酸化反応の最適条件の探索

ベンゼンを基質としたフェノールの一段階合成プロセスの開発に着手した。フェノール樹脂や各種芳香族化合物の原料として汎用性の高いフェノールは、ベンゼンを出発物質として多段階合成プロセス(収率: 8~20% (精製過程を除く))で工業的に合成されている。一方、ベンゼンからフェノールの一段階合成は収率 30%以上を達成することができ、さらに、溶媒や触媒の各段階の除去・精製過程および反応温度などを考慮すれば、多段のクメン法と比べてエネルギーの大きな節約が可能となり、経済的である。また、プロピレンなどの余分な有機物を用いないために、原子効率がクメン法 57%から本申請課題の方法 81%(副生成物の水による低下分であり、炭素原子に関しては 100%)に上昇し、低炭素化、二酸化炭素削減に大いに貢献できる。

そこで、鉄 ピピリジン錯体内包ゼオライト触媒($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$)を用いて、水あるいは有機溶媒中におけるベンゼンの酸化反応を実施した(Fig. 1)。水添加の有無に関わらず、フェノールが主生成物として得られることがわかった。また、水とアセトニトリルの体積比が 1:1 のときに、最大の触媒活性を示した。水溶媒では、ベンゼンの分散、アセトニ

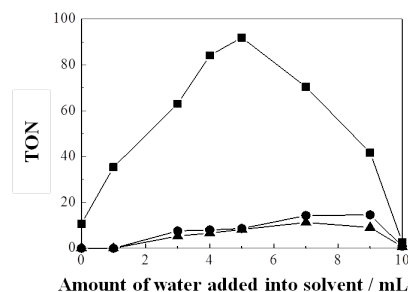


Figure 1. $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ を用いたベンゼン酸化反応に対する水の添加効果 (■; phenol, ●; catechol, and ▲; hydroquinone). 反応条件: Fe in catalysts (7.9 μmol), benzene (7.9 mmol), 30% aqueous H_2O_2 (7.9 mmol), solvent (total 10 mL; CH_3CN (10-x mL) + water (x mL)), 50 $^\circ\text{C}$, and Ar atmosphere.

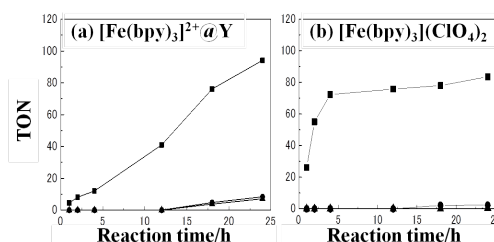


Figure 2. 各鉄触媒を用いたベンゼン酸化反応の経時変化. (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ and (b) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (■; phenol, ●; catechol, and ▲; hydroquinone). Reaction condition: Fe in catalysts (7.9 μmol), benzene (7.9 mmol), 30% aqueous H_2O_2 (7.9 mmol), CH_3CN (5 mL), H_2O (5 mL), 50 $^\circ\text{C}$, and Ar atmosphere.

トリル溶媒では、過酸化水素の分散が問題であることから、混合溶媒となったことでそれぞれの溶媒の問題が相殺されたためであると考えられる。

各鉄触媒のベンゼン酸化反応に対する経時変化を Figure 2 に示す。均一系触媒である $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ では、5 時間で反応がほぼ終了した(Fig. 2b)。この時、過酸化水素はまだ残っていることから、触媒が失活したことが原因であると考えられる。一方、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ (Fig. 2a)では、反応速度はゆっくりであるが、生成物は増加し続けた。24 時間後の触媒回転数は、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ (TON = 94)が $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (TON = 83)を上回っていることより、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ はベンゼン酸化に対しても良い触媒であると考えられる。この反応条件下での、フェノールの選択率は 90%以上、基質であるベンゼンの転化率は約 10%であり、目標値には及ばないが、クメン法での多段階プロセスの収率(精製過程を除く)に匹敵する値であることがわかった。

(2) 触媒の活性部位(金属錯体)の最適化

鉄錯体内包ゼオライト触媒の新たな設計指針を Fig. 3 に示す。この中で、反応活性部位は鉄錯体となるので、新たな鉄錯体を導入することにした。鉄錯体部分の効果を検討するために、 $[\text{Fe}(\text{Ligand})_x](\text{ClO}_4)_2$ (Ligand = Bpy, Phen, Terpy, $\text{Me}_2\text{-Bpy}$, $\text{MeO}_2\text{-Bpy}$, $\text{Br}_2\text{-Bpy}$)

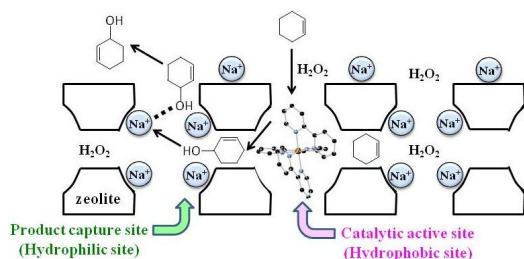


Figure 3 . 本課題の固体触媒の設計指針

を設計・合成した。均一系条件下で、調製した各鉄錯体を用いてシクロヘキセン酸化反応を行った。ピピリジン (Bpy) 骨格を有する錯体について比較すると、 $\text{MeO}_2\text{-Bpy} > \text{Me}_2\text{-Bpy} > \text{Bpy} > \text{Br}_2\text{-Bpy}$ となり、電子供与性の置換基 (メトキシ基(OMe)、メチル基(Me)) を持つ方が、電子吸引基 (プロモ基(Br)) を持つ方より酸化反応活性が高いことがわかった。

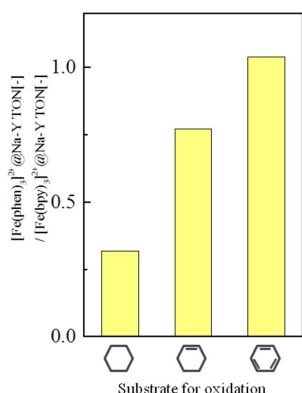


Figure 4 種々の環状炭化水素類の酸化反応に対する $[\text{Fe}(\text{Bpy})_3]^{2+}@Na\text{-Y}$ を基準とした $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}@Na\text{-Y}$ の触媒活性 .

さらに、 $[\text{Fe}(\text{Ligand})_x]^{2+}@Y$ (Ligand = Bpy, Phen, Terpy) を $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ と同様な合成法で調製した。 $[\text{Fe}(\text{Ligand})_x]^{2+}@Y$ (Ligand = Bpy, Phen, Terpy) は XRD, UV-vis, CHN, ICP-AES 測定により、ゼオライトスーパーケージ内への鉄錯体の固定化が確認された。それらを用いたシクロヘキセン酸化反応では、どの鉄錯体内包ゼオライト触媒においても対応するアルコール (2-シクロヘキセン-1-オール) が優先的に生成することが明らかとなり、鉄錯体内包ゼオライト触媒は炭化水素類の直接水酸化反応に有効な触媒であることがわかった。Fig. 4 には、種々の環状炭化水素類 (シクロヘキサン・シクロヘキセン・ベンゼン) の酸化反応を行った結果を示している。3つの配位子 (Bpy, Phen, Terpy) の中でもっとも π -電子系の小さいピピリジン配位子 (Bpy) を有する $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Na\text{-Y}$ を基準とすると、比較的広い π -電子系を持つフェナントロリン配位子 (Phen) を有する $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}@Na\text{-Y}$ では、基質の π -電子性が高くなるにつれて活性が向上した。ターピリジン配位子 (Terpy) において

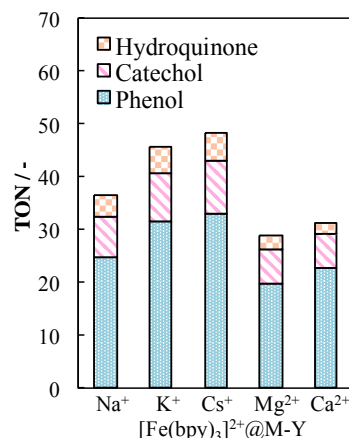


Figure 5 $[\text{Fe}(\text{Bpy})_3]^{2+}@M\text{-Y}$ を用いた水溶液中でのベンゼンの酸化反応 .

も、基質の π -電子性が高くなるにつれて活性が向上する同様の傾向が見られた。配位子の π -電子性を考慮することで、 π -電子性の異なる基質の取り込み能力を制御できることが示唆された。

(3) 触媒の生成物捕捉部位の最適化

Fig. 3 の鉄錯体内包ゼオライト触媒の新たな設計指針の中で、ナトリウムカチオン部分は生成部位補足部位として働き、生成物の選択性に関連していると考えている。そこで、この触媒の電荷補償のために存在する Na^+ カチオン部分を他の金属カチオンに交換した鉄錯体内包カチオン交換ゼオライト ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@M\text{-Y}$ (M = Na, K, Cs, Mg, Ca)) 触媒を調製し、交換カチオンがベンゼン酸化触媒活性に与える影響について調査した。

水溶液中で $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@M\text{-Y}$ を触媒として用いた過酸化水素を酸化剤とするベンゼンの酸化反応を行った。どの触媒を用いても主生成物としてフェノールが生成した。交換したカチオンが 1 価の金属イオンの場合、 Na^+ より K^+ , Cs^+ の方が、2 価の場合、 Mg^{2+} より Ca^{2+} の方が高い活性を示した (Fig. 5)。この触媒活性の序列は、水和イオン半径の序列 (1 価 : $\text{Cs}^+ \leq \text{K}^+ < \text{Na}^+$, 2 価 : $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$) と概ね一致していることから、カチオンの水和イオン半径が小さくなると鉄-ピピリジン錯体内包ゼオライト触媒中の反応場が広くなり、ベンゼン酸化が促進されることが示唆された。

(4) 今後の研究展開について

本課題の研究結果を受け、ベンゼンの酸化反応を促進する遷移金属錯体内包ゼオライト触媒の開発を継続的に行っていく。

Figure 3 に示したように、触媒活性部位としてはたらく遷移金属錯体 (銅・鉄錯体をまずは探索する) を様々に変えて反応活性を検討する。さらに、生成物捕捉部位や親水性部

位としてはたらくナトリウムイオンなどのカチオン部位は、種々の金属カチオンはもとより、有機カチオンなどとイオン交換することで、生成物の捕捉・有機基質の捕捉などの効果が見込めるため、今後の検討課題である。

また、ベンゼン酸化の反応条件についてはまだ改良の余地が残されているので、触媒の改良と並行して反応条件の最適化を行っていき、選択率 90%以上、基質転化率 30%以上を当面の数値目標に掲げて今後も検討を継続する予定である。

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 7件)

山口修平、八尋秀典、遷移金属錯体内包ゼオライト触媒を用いた選択的酸化反応、ゼオライト、査読有、32巻、2015、80-87

Syuhei Yamaguchi, Tetsuya Ohnishi, Yuki Miyake, Hidenori Yahiro, Effect of water added into acetonitrile solvent on oxidation of benzene with hydrogen peroxide over iron complexes encapsulated into zeolite, Chemistry Letters, 査読有, Vol. 44, 2015, 1287-1288

DOI: 10.1246/cl.150479

Syuhei Yamaguchi, Tomohiro Fukura, Keiko Takiguchi, Chiharu Fujita, Maiko Nishibori, Yasutake Teraoka, Hidenori Yahiro, Catalysis Today, 査読有, Vol. 242, 2015, 261-267

DOI: 10.1016/j.cattod.2014.07.038

山口修平、八尋秀典、水溶媒中でもフェノールの一段階合成が可能な固体触媒の開発、ケミカルエンジニアリング、査読無、60巻、2015、410-416

Syuhei Yamaguchi, Takahisa Okuwa, Hiroki Wada, Hiroyuki Yamaura, Hidenori Yahiro, Cyanosilylation of benzaldehyde with TMSCN over perovskite-type oxide catalysts prepared by thermal decomposition of heteronuclear cyano complex precursors, Research on Chemical Intermediates, 査読有, Vol. 41, 2015, 9551-9560

DOI:10.1007/s11164-015-1980-y

山口修平、鈴木彰規、八尋秀典、ゼオライト細孔で安定化した銅 - 活性酸素種のチオアニソールに対する反応特性、触媒、査読無、56巻、2014、68-70

山口修平、八尋秀典、水溶媒中でも選択的酸化反応が可能な固体触媒の開発、化学工業、査読無、64巻、2013、22-27

[学会発表](計 13件)

山口修平、遷移金属内包ゼオライト触媒を用いた有機基質の選択的酸化反応、平成 27 年度触媒学会西日本支部触媒技術セミナー(招待講演)、2015 年 6 月 12 日、愛媛大学(愛媛県松山市)

Syuhei Yamaguchi, Akinori Suzuki, Hidenori Yahiro, Catalytic Activity of Copper(II)-Terpy complexes Encapsulated into Supercages of Zeolite, ZMPC2015, 2015 年 6 月 12 日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

山口修平、八尋秀典、ゼオライト細孔に内包した遷移金属錯体を利用した選択的酸化反応、第 116 回触媒討論会(依頼講演)、2015 年 9 月 17 日、三重大学(三重県津市)

山口修平、三宅祐輝、八尋秀典、鉄錯体内包カチオン交換ゼオライト触媒を用いたベンゼンの酸化反応、錯体化学会第 65 回討論会、2015 年 9 月 22 日、奈良女子大学(奈良県奈良市)

Syuhei Yamaguchi, Akinori Suzuki, Hidenori Yahiro, Catalytic activity of copper(II)-terpy complexes encapsulated into Y-type zeolite, PACIFICHEM2015, 2015 年 12 月 18 日、ホノルル(アメリカ)

山口修平、鈴木彰規、久田啓輔、八尋秀典、銅錯体内包ゼオライト触媒と過酸化水素を用いた炭化水素類の酸化反応、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月 26 日、中央大学(東京都文京区)

山口修平、八尋秀典、遷移金属内包ゼオライト触媒を用いた有機基質に対する選択的酸化反応、第 30 回ゼオライト研究発表会、2014 年 11 月 26 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

Syuhei Yamaguchi, Keiko Takiguchi, Yuki Miyake, Tomohiro Fukura, Hidenori Yahiro, Selective hydroxylation of hydrocarbons over Fe complexes encapsulated in zeolite, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015 年 3 月 9 日, シツェス(スペイン)

Syuhei Yamaguchi, Tomohiro Fukura, Chiharu Fujita, Hidenori Yahiro, Selective Hydroxylation of Cyclohexene over Fe-Bipyridine Complexes Encapsulated in

Zeolite, International Conference on Biological Inorganic Chemistry 2013, 2013年9月18日, グルノーブル(フランス)

山口修平、鈴木彰規、八尋秀典、銅錯体内包ゼオライト触媒と過酸化水素を用いたチオアニソールの酸化反応、錯体化学会第63回討論会、2013年11月2日、琉球大学(沖縄県中頭郡西原町)

山口修平、八尋秀典、鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いたシクロヘキサンの選択的水酸化反応、2013年日本化学会中国四国支部大会(若手特別講演)、2013年11月16日、広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

Syuhei Yamaguchi, Tetsuya Ohnishi, Keiko Takiguchi, Hidenori Yahiro, Oxidation of benzene with hydrogen peroxide over iron complexes encapsulated in zeolite, the 6th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, 2013年12月5日、愛媛大学(愛媛県松山市)

山口修平、鈴木彰規、八尋秀典、ゼオライト細孔で安定化した銅-活性酸素種のチオアニソールに対する反応活性、第113回触媒討論会、2014年3月27日、ロジワールホテル豊橋(愛知県豊橋市)

〔図書〕(計 1件)

山口修平、八尋秀典、技術情報協会、触媒の設計・反応制御 事例集、2013、224-229

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: フェノールの製造法

発明者: 山口修平、八尋秀典

権利者: 国立大学法人愛媛大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-30794

出願年月日: 平成26年2月20日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学

専攻応用化学コース無機材料化学研究室

<http://www.ach.ehime-u.ac.jp/solid/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 修平 (YAMAGUCHI, Syuhei)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 50397494