

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410035

研究課題名(和文)高周期14族元素カチオン種の発生と小分子活性化に基づく複素環化合物の創製

研究課題名(英文)Creation of Heterocyclic Compounds Based on Generation of Heavier Group 14 Element Cations and Activation of Small Molecules

研究代表者

川島 隆幸 (Kawashima, Takayuki)

群馬大学・大学院理工学府・客員教授

研究者番号：80011766

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：芳香環を有するヒドロシランからトリチルカチオンにより発生させたシリルカチオンと、アルキン、アルケンや二酸化炭素などから生じたカルボカチオン種を、芳香環へ反応させ、対応する含ケイ素環状化合物を合成した。また、隣接位にアルキニル基とヒドロシリル基を1または2組有する芳香族化合物へ適用し、ベンゾシロール、ナフトシロール、ジシロール類などの β -拡張シロールを合成した。さらに、ゲルマ-Friedel-Crafts反応を開発し、ジベンゾゲルモールの合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Silacyclic compounds were synthesized by the generation of silyl cations from hydrosilanes bearing an aromatic ring and trityl cation, their reactions with alkynes, alkenes, and carbon dioxide, etc., and sequential reactions of formed carbocations with the aromatic ring. β -Extended siloles such as benzosiloles, naphthosiloles, and disiloles, etc. were synthesized by its application to aromatic compounds bearing 1 or 2 sets of alkynyl group and hydrosilyl group at the neighboring position. Furthermore, germa-Friedel-Crafts reaction was developed for the synthesis of dibenzogermoles.

研究分野：化学

 キーワード：合成化学 典型元素化学 複合材料・物性 シロール シリルカチオン 連鎖反応 ヒドロシリル化
ゲルモール

1. 研究開始当初の背景

((1) 高周期 14 族元素カチオン種は、主に炭素カチオン種との比較から盛んに研究されてきた。Lambert (米国)らと Reed (米国)らは、対アニオンとして、それぞれ求核性の低い $(C_6F_5)_4B^-$ と臭素置換カルボラン、 $(1-H-CB_{11}H_5Br_6)$ を用い、トリアルキルシリセニウムイオン、 R_3Si^+ を単離した。彼らは最終的に嵩高いトリメチルシリセニウムイオン、 $\{(2,4,6-Me_3C_6H_2)_3Si\}^+$ について共同研究を行い、アニオンとも溶媒とも相互作用のないフリーな 3 配位ケイ素カチオン種の結晶構造解析に成功した。一方、共役系に組み込まれた初めてのケイ素カチオン種、シラトロピリウムイオンが小松らによって合成・単離された。その直後関口らは、固体中でもフリーなシリルカチオン種として最初に結晶構造解析された、ホモシクロトリシレニリウムイオンを報告した。関口らは、シリル置換ゲルミルカチオン、 $\{(t-Bu_2MeSi)_3Ge\}^+$ が、結晶状態でフリーなカチオンとして存在していることを初めて明らかにした。スズのカチオン種に関しては、Lambert (米国)らによって、2,4,6-トリイソプロピルフェニル(Tip)基を導入することで、フリーなスズ化学種、 Tip_3Sn^+ の合成と結晶構造解析に成功した。関口らは、ケイ素置換スタンニルカチオン、 $\{(t-Bu_2MeSi)_3Sn\}^+$ を合成し、フリーなカチオンであることを明らかにした。以上述べてきたように、高周期 14 族カチオン種に関する研究は、立体保護基による速度論的安定化や、置換基の電子的効果や共役系による熱力学的安定化を活用して、カチオン部位が対アニオンや溶媒と相互作用をもたないフリーな状態で存在しうる系の創出に主眼が置かれていた。これらの研究過程で明らかになった、シリルカチオン種がトルエンと弱い相互作用をするということと、いわゆる芳香族求電子置換反応の一つである Friedel-Crafts 反応を比較検討した結果、Friedel-Crafts 反応による芳香族シリル化が従来困難であった理由に思い至った。すなわち、通常の Friedel-Crafts 反応では、中間に錯体を形成し、脱プロトンが引き続き起こり、置換反応が完結するのに対して、シリルカチオンと芳香族化合物との反応では、トルエンとの相互作用のように、弱い相互作用、恐らく錯体を形成し、中間体は原系によっていると思われ、脱プロトンが律速段階となり、仮にシリル置換反応が進行しても同時に生成する酸により逆反応が進行してしまい、有効な反応となり得なかったと推察した。我々はこれらの問題を解決すべく、クリアな反応でシリルカチオン種を発生させること、発生したカチオン種が速やかに芳香族部位と反応できるように分子内反応とすること、予め塩基を共存させて速やかに脱プロトンを起こさせ、置換反応を進行させると共に、逆反応を防ぐことなどを共慮しつつ検討した。その結果、分子内シラ-Friedel-Crafts 反応の開発に成

功し、従来合成の困難であった、ジベンゾシロール類の合成に成功した。

(2) 二酸化炭素等のいわゆる温室効果ガス問題は、全地球的課題としてその削減および有効利用が強く望まれている。我々は、その一環として、ボウル型 N-heterocyclic carbene のパラジウム錯体が、結晶のまま空気中の酸素と反応し、引き続き空気中の微量の二酸化炭素と反応し、パラダシクロペルカーボネートを生成することを見出した。このように遷移金属錯体を用いた二酸化炭素活性化に関しては、Kubiak (米国)らの総説にまとめられているように多くの研究例がある。その他の例を挙げれば、松尾と川口は、 $(C_6F_5)_3B$ 存在下、ジベンジルジルコニウムのビスフェノキシ錯体を触媒とする、ヒドロシランを水素源とした二酸化炭素の触媒的メタン変換反応を報告している。一方、典型元素化合物を用いた活性化も検討されてきており、最も注目に値するのは、Stephan (カナダ)と Erker (ドイツ)らの共同研究による、Frustrated Lewis Pair $\{(t-Bu_3P + B(C_6F_5)_3)\}$ を活用した二酸化炭素活性化であり、二酸化炭素の取り込みと放出の制御が達成されている。それぞれ単独では何らの作用を示さないのに、合わせ用いることで活性を発現するという刷新的概念に基づくものである。

(3) 高周期 14 族元素カチオン種と温室効果ガス問題を結びつけたとき、本課題の着想に至った。すなわち、既述のように高周期 14 族元素カチオン種と芳香族化合物の相互作用は、弱く可逆的であること、一方で、強い Lewis 酸性を有するので例えば二酸化炭素と相互作用し、メタロキシカルボニルカチオン $\{(R_3EOCO)^+\}$ を形成すると思われる。この時分子内に配置された芳香環と求電子置換反応を引き起こすことが期待される。この場合、アシルカチオン類縁体の反応と見なせるので、通常の Friedel-Crafts 反応と同様、錯体が形成され、速やかな脱プロトンが進行し、芳香環を再生し得ると考えた。結果的に、高周期 14 族元素と二酸化炭素を組み込んだ新たな複素環合成の達成が期待できる。

2. 研究の目的

研究背景で述べたように、高周期 14 族元素のカチオン種は、従来、立体保護等による安定化による単離を目的として研究されてきた。一方、これらの化学種またはその前駆体の高 Lewis 酸性を活用し、カルボニル基などの活性化に応用した例は多く報告されている。我々は最近、分子内シラ-Friedel-Crafts 反応を開発し、ジベンゾシロール類の合成に成功した。今回、中間に介在するカチオン種を活用し、温室効果ガスの一つである、二酸化炭素などの小分子を活性化させると同時に新たに形成されるカチオン種を分子内芳香族置換反応させることで、含高周期 14 族元素複素環化合物を創製することを目的と

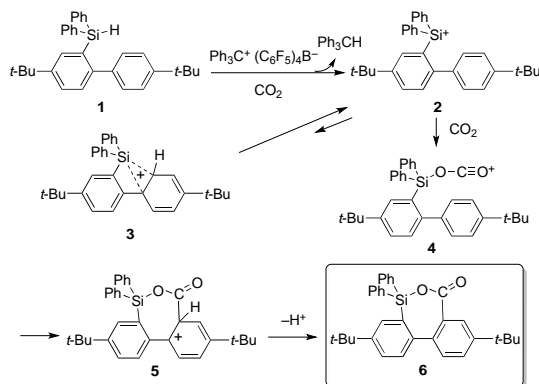
する。

具体的にはまず、既に報告したシラ-Friedel-Crafts 反応において、二酸化炭素を共存させ目的の反応が起こるかどうかを検討する。塩基の有無と種類の反応へ及ぼす効果や生成する複素環の員数についても検討する。二酸化炭素の他に、 N_2O 、 CO などについて検討する。次に、ゲルマニウムについて、予備的検討済みのゲルマ-Friedel-Crafts 反応を開発し、同様な検討を行う。スズについては課題の進行具合によって検討するかを判断する。さらに、上記小分子に限らず、高周期 14 族元素カチオン種が相互作用をすることが知られている官能基について検討し、幅広い含高周期 14 族元素複素環合成へと導くことで、本手法の有用性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) シリルカチオンの発生と二酸化炭素活性化による含ケイ素複素環化合物の創製

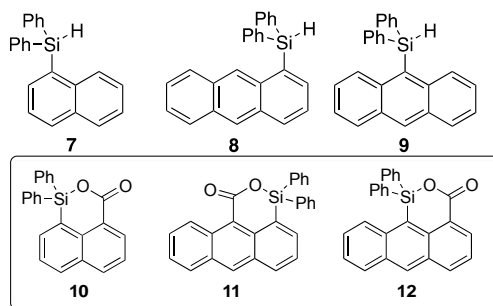
ビフェニル骨格を出発とする含ケイ素複素 7 員環化合物の合成



申請者らが開発した分子内シラ-Friedel-Crafts 反応で用いた基質 **1** に、二酸化炭素存在下、 $Ph_3C^+(C_6F_5)_4B^-$ を作用させ、ヒドリド引き抜きによりシリルカチオン **2** を発生させる。発生したシリルカチオン **2** は、分子内ベンゼン環と 醜体 **3** を形成し、可逆的な相互作用をすと考えられる。この過程で平衡濃度存在するカチオン **2** は、Lewis 酸として働き、共存させた二酸化炭素の酸素の孤立電子対に付加し、シリロキシカルボニルカチオン **4** を与える。**4** は分子内芳香環と反応し、醜体 **5** を形成し、脱プロトンを経て、含ケイ素複素 7 員環化合物 **6** を与えるかどうかを検討する。塩基の有無と種類が反応に及ぼす効果を調べる。

ナフタレン及びアントラセン骨格を出発とする含ケイ素複素 6 員環化合物の合成

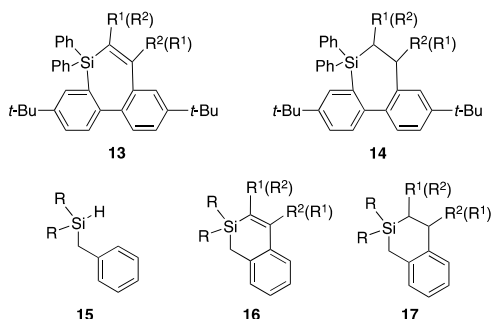
6 は 7 員環であり、環形成が不利となることが予想される。そこで、 Ph_2SiH 基をナフタレン環の 1 位に導入した **7**、アントラセンの 1 位及び 9 位に導入した **8** 及び **9** に対して同様な検討を加えることで、複素 6 員環化合物 **10-12** がそれぞれ生成するかどうかを検討する。



(2) シリルカチオンの発生と炭素-炭素多環結合化合物の活性化による含ケイ素複素環化合物の創製

アルキンの活性化による含ケイ素複素環化合物の創製

ヒドロシラン **1** からアルキン存在下、シリルカチオンを発生させ、付加により β -シリルアルケニルカチオンを生成する。これは、近傍のベンゼン環と Friedel-Crafts 反応して、含ケイ素複素環化合物 **13** を与えるかどうかを検討する。6 員環生成が期待できるヒドロシラン **15** を用いて **16** が得られるか調べる。末端アルキンを用いた反応の位置選択性についても検討する。

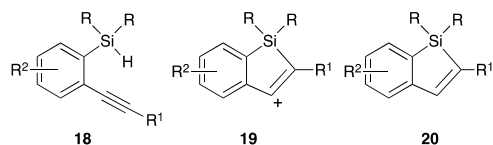


アルケンの活性化による含ケイ素複素環化合物の創製

上記反応で、アルキンに換えて、アルケンを用いた反応を行い、含ケイ素複素環化合物 **14** および **17** が得られるかどうかを検討する。生成物の立体化学から反応の立体化学について調べる。末端アルケンを用いた反応の位置選択性についても検討する。

分子内にアルキニル基を有するヒドロシラン **18** の反応

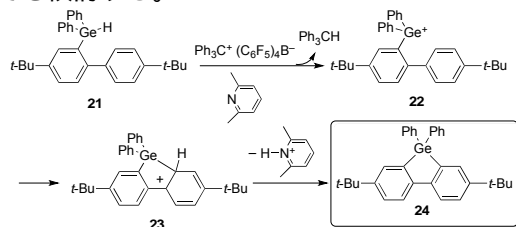
2 位にアルキニル基を有するフェニルシラン誘導体 **18** の反応で、アルケニルカチオン **19** を経て、**20** が得られるかどうかを検討する。



(3) ゲルミルカチオンの発生と含ゲルマニウム複素環化合物の創製

分子内ゲルマ-Friedel-Crafts 反応の開発

シラ-Friedel-Crafts 反応の反応条件をゲルマニウム類縁体 **21** に適用し、ゲルミルカチオン **22** を発生させ、 σ -錯体 **23** を与え、2,6-ルチジンによる脱プロトンにより、ジベンゾゲルモール誘導体 **24** が得られるかどうかを検討する。用いる塩基等の検討を行い、最適条件を探索する。上記シリルカチオンを用いた反応をゲルミルカチオンに対しても検討する。



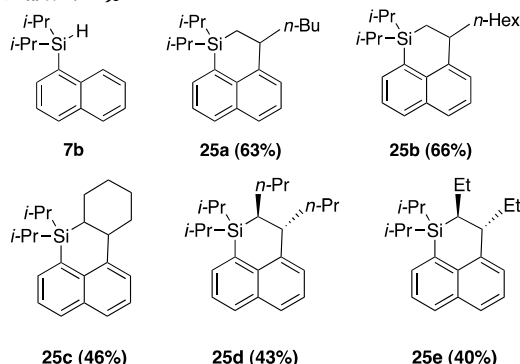
4. 研究成果

(1) ジアルキルベンジルシラン **15** とアルケンを用いた反応による含ケイ素環状化合物 **16** の合成

ビフェニルヒドロシラン **1** を用い、二酸化炭素存在下、トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(TTPFPB)を作用させ、ヒドリド引き抜きによりシリルカチオンを発生させたが、期待した反応は起こらず、生じたシリルカチオンの不均化やケイ素上の置換基の脱離などの副反応が進行することが分かった。そこで、より不均化し難いと思われるアルキル置換シランとしてベンジルジメチルシラン(**15a**: R = Me)を基質とし、多重結合化合物として、トリメチルシリルアセチレン、フェニルアセチレンおよび1-ヘキシンなどのアルキン類を、塩基として2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルピリジン(DTBMP)存在下反応させたところ、目的の反応が進行し、置換位置が異なる1,2-ジヒドロ-2-シラナフタレン誘導体 **16** がそれぞれ73%、34%、38%の収率で得られた。スペクトル解析およびフェニルアセチレンからの生成物のX-線結晶解析により、生成物の置換位置を決定し、位置選択性はアルキン中のシリル基の有無によることを明らかにした。すなわち、トリメチルシリルアセチレンの場合は、介在するカルボカチオンのカチオン中心への二重の π -シリル効果により、3-置換体となるのに対して、シリル基がない場合は、第2級カルボカチオン生成が優先し、4-置換体となることが分かった。また、ケイ素上の置換基効果を探るため、基質としてベンジルジイソプロピルシラン(**15b**: R = *i*-Pr)を用いたところ、Thorpe-Ingold効果により収率は71%、67%、66%と向上した。**15a,b** とジフェニルアセチレンを用いた反応では、相当する **16** がそれぞれ、77%、82%の収率で得られ、内部アルキンにも適用できることが分かった(発表論文4)。さらに、**15b** を用いた場合には、二酸化炭素との反応で、目的の4,4'-ジイソプロピル-3,4'-ジヒドロ-4-シライソクマリンが収率17%で得られた。反応条件の最適化は今後の課題である。

(2) ジアルキルベンジルシラン **15** とアルケンを用いた反応による含ケイ素環状化合物 **17** の合成

多重結合化合物として、アルキンの代わりにアルケンを用いて行った。まず、TTPFPB、塩基としてDTBMPと末端アルケンとして、トリメチルビニルシラン、1-ヘキセンまたは1-オクテンのベンゼン溶液に、ベンジルジメチルシラン(**15a**)のベンゼン溶液を室温でゆっくり滴下したところ、目的の1,2,3,4-テトラヒドロ-2-シラナフタレン誘導体 **17** がそれぞれ、54%、65%、67%の収率で得られた。アルケンを用いた反応と同様に、シリル基がある場合は、3-置換体が、無い場合は、4-置換体が位置選択的に得られることが分かった。ベンジルジイソプロピルシラン(**15b**)を用いた場合には、収率はそれぞれ、23%、74%、70%となった。**15b** とシス-およびトランス-4-オクテンを用いた反応では、それぞれシス-およびトランス-環化体が56%および54%の収率で得られ、反応が立体特異的に進行したことが分かった。生成物の立体化学は温度可変NMRと計算による配座解析から推定した。環状アルケンであるシクロヘキセンを用いた反応では、対応する三環性生成物が61%収率で得られた。次に、反応点として2位と8位の二カ所が考えられる、ジイソプロピル-1-ナフチルシラン(**7b**)と基質としてアルケンを用いた反応を検討した。末端アルケン、1-ヘキセンおよび1-オクテンや内部アルケン、シクロヘキセン、トランス-4-オクテンや3-ヘキセンとの反応では、いずれも8位で環化が起こり生成した2,3-ジヒドロ-1-シラ-1*H*-フェナレン誘導体 **25a-e** が下記の収率で得られた。トランス-4-オクテンを用いた反応生成物 **25d** の立体化学はX-線結晶構造解析でトランスであると決定できた。一方、シス-4-オクテンを用いた反応では、目的化合物は得られなかったが、立体的にかさの小さいシス-2-ヘキセンを用いた反応では、対応する生成物が5%の収率で、シス体とトランス体の9:1の混合物として得られた。本反応は立体特異性の高い反応であることが分かった(発表論文2)。



(3) 隣接位にアルキニル基とヒドロシリル基を有する芳香族化合物の分子内連鎖ヒドロシリル化反応による 拡張シラン類の合

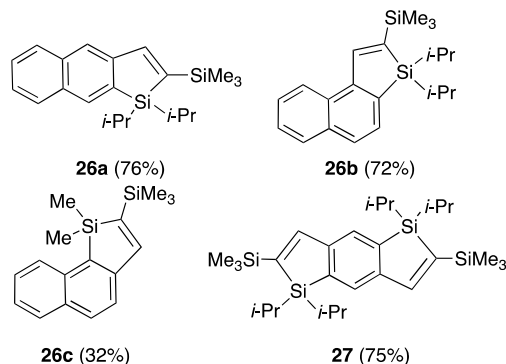
成

ジメチル-, ジイソプロピル-およびジフェニル(2-トリメチルシリルエチニルフェニル)シラン(18a-c)を用いた反応

ベンゼン中室温で、4mol%の TTPFPB を加え、5 分間反応させたところ、分子内ヒドロシリル化が進行し、相当するベンゾシロール誘導体 **20a-c** がそれぞれ、37、61 および 21%の収率で得られた。生成物の収率から考えると、この反応は、トリチルカチオンによるヒドريد引き抜きにより発生したシリルカチオンが分子内のアルキンに付加し、生成したアルケニルカチオン **19** が、**18** からヒドريدを引き抜き、ベンゾシロール誘導体 **20** を与え、シリルカチオンを再生し、このシリルカチオンが連鎖担体として働く分子内連鎖ヒドロシリル化反応であることが分かった。次に、反応開始剤の TTPFPB の使用量について検討したところ、反応時間は 30 分と長くなるものの 1mol%の使用で、**18b** を用いた反応で収率は 73%まで向上した。本反応は、4-および 5-メチル置換体 **18d,e** に対しても適用可能であり、それぞれ 72%および 81%収率でベンゾシロール誘導体 **20d,e** が得られた。しかし、4-メトキシ置換体 **18f** では、5mol%の開始剤を要し、22%収率で相当するベンゾシロール誘導体 **20f** が得られたが、反応時間を 30 分から 2 日に伸ばすと、メトキシ基の位置異性体 **20f'** が 20%得られると言う興味ある結果を得た。エチニル基の置換基としては、二重のβ-シリル効果が期待できるトリメチルシリル基が必須であり、アルキル基では目的化合物は得られなかった(発表論文 1)。

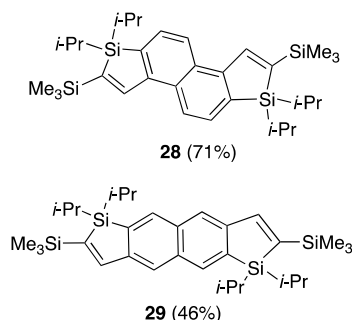
分子内連鎖ヒドロシリル化反応を用いたπ-拡張シロール類の合成

2-ジイソプロピルシリル-3-トリメチルシリルエチニルナフタレン、2-ジイソプロピルシリル-1-トリメチルシリルエチニルナフタレンおよび 1-ジメチルシリル-2-トリメチルシリルエチニルナフタレンに、ベンゼン中室温 30 分で 1mol%、2mol%の TTPFPB を反応させたところ、相当するナフトシロール誘導体 **26a-c** がそれぞれ、下記の収率で得られた。



次に、二重分子内連鎖ヒドロシリル化反応を検討した。ベンゼン環およびナフタレン環の隣接位にトリメチルシリルエチニル基とジイソプロピルシリル基を二組持つ化合物を

ベンゼン中室温で、2mol%の TTPFPB を 2 時間反応させたところ、縮環ジシロール誘導体、**27-29** がそれぞれ、上記および下記の収率で得られ、二重連鎖ヒドロシリル化反応が進行し、ジシロール類が合成できることが分かった。



(4)ゲルミルカチオンの発生と含ゲルマニウム複素環化合物の創製

分子内ゲルマ-Friedel-Crafts 反応の開発
シラ-Friedel-Crafts 反応を用いて合成したトリシラスマネンについて、発表論文 3 の「ヘテロトリスマネンの化学」の中で報告した。このシラ-Friedel-Crafts 反応の反応条件をゲルマニウム類縁体 **21** に適用し、ジクロロメタン中、2,6-ルチジン存在下 TTPFPB を反応させたところ、相当するジベンゾゲルモール誘導体 **24** が 89%の収率で得られ、ゲルマ-Friedel-Crafts 反応の開発に成功した。シリルカチオンにおいて検討した上記反応について、シリルカチオンに換えてゲルミルカチオンを用いた反応については、今後の検討課題である。

以上、本研究において多様な含ケイ素環状化合物の創製に成功した。中でもπ-拡張シロール類は、材料化学的に興味深い化合物である。本研究の成果を論文や国内外のシンポジウムで発表することを通して、有機合成化学、典型元素化学から材料化学に至る幅広い分野に大きな貢献ができたと考えている。

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)

(1) [雑誌論文](計 4 件)

1. H. Arai, K. Nakabayashi, M. Mochida, and T. Kawashima, "Intramolecular Chain Hydrosilylation of Alkynylphenylsilanes using a Silyl Cation as a Chain Carrier", *Molecules*, **2016**, *21*, 999 (DOI: 10.390/molecules21080999). (査読有)
2. H. Arai, Y. Yano, K. Nakabayashi, S. Yamaguchi, M. Yamamura, K. Mochida, and T. Kawashima, "Regioselective and Stereospecific Dehydrogenative Annulation Utilizing Silylium Ion-Activated Alkenes", *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 6314-6319 (DOI: 10.1021/acs.joc.6b00793). (査読有)
3. M. Saito, S. Furukawa, J. Kobayashi, and T.

- Kawashima, “The Chemistry of Heterasumanenes”, *Chem. Rec.*, **2016**, *16*, 64-72 (DOI: 10.1002/tr.201500211). (査読有)
4. H. Arii, T. Kurihara, K. Mochida, and T. Kawashima, “Silylium Ion-promoted Dehydrogenative Cyclization: Synthesis of Silicon-containing Compounds Derived From Alkynes”, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6649-16652 (DOI: 10.1039/C4CC01648C). (査読有)
- (2) [学会発表] (計 10 件)
1. T. Kawashima and H. Arii, “Synthesis of π -Extended Siloles by Intramolecular Chain Hydrosilylation Using a Silyl Cation as a Chain Carrier”, The 18th International Symposium on Silicon Chemistry, ISOS XVIII, 2017年8月6-11日, Jinan, China (発表予定)
2. T. Kawashima, H. Arii, T. Kurihara, and K. Mochida, “Reactions of In-situ Generated Silyl Cations with Multi-bonded Compounds”, The 12th International Conference on Heteroatom Chemistry, ICHAC 2017, 2017年6月11-16日, British Columbia, Canada (発表予定)
3. 川島隆幸・有井秀和, “シリルカチオンを連鎖担体とする分子内連鎖ヒドロシリル化反応: 拡張シロール合成への応用”, 第43回有機典型元素化学討論会, 2015年12月8-9日, 仙台
4. 川島隆幸・有井秀和・持田邦夫・山村正樹, “シリルカチオンにより活性化されたアルケンを用いる立体特異的含ケイ素環状化合物の合成”, 第42回有機典型元素化学討論会, 2015年12月3-5日, 名古屋
5. T. Kawashima, H. Arii, K. Mochida, and M. Yamamura, “Synthesis of 1,2,3,4-Tetrahydro-2-silanaphthalenes Utilizing Alkenes Activated by Silyl Cations”, The 5th Asian Silicon Symposium, ASIS-5, 2015年10月18-21日, Jeju, Korea
6. 川島隆幸・有井秀和・栗原崇・持田邦夫, “シリルカチオンにより活性化された多重結合化合物を活用する含ケイ素環状化合物の合成”, 第41回有機典型元素化学討論会, 2014年11月27-29日, 山口
7. 有井秀和・川島隆幸・持田邦夫, “シリルカチオンにより誘起された脱水素環化反応を活用する1,2,3,4-テトラヒドロ-2-シラナフタレン誘導体の合成”, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7-9日, 仙台
8. T. Kawashima, H. Arii, T. Kurihara, and K. Mochida, “Synthesis of Silacyclic Compounds Utilizing Alkynes Activated by Silyl Cations”, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry, ISOS XVII Berlin 2014, 2014年8月3-8日, Berlin, Germany
9. H. Arii, T. Kawashima, and K. Mochida, “Synthesis of Benzosilole Derivatives by Intramolecular Hydrosilylation Using a Silyl Cation as a Chain Carrier”, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, 2014年7月13-18日, 札幌
10. 有井秀和・川島隆幸・持田邦夫, “シリルカチオンを連鎖担体とする連鎖分子内ヒドロシリル化反応”, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27-30日, 名古屋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川島 隆幸 (KAWASHIMA TAKAYUKI)
群馬大学・大学院理工学府・客員教授
研究者番号: 80011766

(2) 研究分担者

有井 秀和 (ARII HIDEKAZU)
宮崎大学・教育学部・准教授
研究者番号: 80384733

海野 雅史 (UNNO MASAFUMI)
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号: 20251126

箕浦 真生 (MINOURA MAO)
立教大学・理学部・教授
研究者番号: 30274046