

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06143

研究課題名(和文)担持金属触媒による酸素を酸化剤とした新規脱水素型酸化反応系の開発

研究課題名(英文)Development of Novel Aerobic Oxidative Dehydrogenation Reactions by Supported Metal Catalysts

研究代表者

金 雄杰 (JIN, XIONGJIE)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任研究員

研究者番号：00761412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、担持金属触媒による酸素を酸化剤とした脱水素酸化反応系の開発を行い、水のみを副生成物とするいくつかの環境調和型液相有機合成反応を実現した。例えば、(1) Au/OMS-2触媒による α -ヘテロ原子置換飽和ケトンの α -脱水素反応、(2) Au-Pd/LDH触媒によるシクロヘキサノール或いはシクロヘキサノンのフェノールへの酸化反応、及び(3) Au/Al₂O₃触媒による第二級及び第三級アミンのアミドへの酸素化反応の開発に成功した。これら以外にも、Pd/NiMgAl-LTH触媒によるシクロヘキサノール或いはシクロヘキサノンのフェノールへの単純脱水素反応の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, several aerobic oxidative dehydrogenation reactions have successfully been developed using supported metal catalysts. For example, (1) Au/OMS-2-catalyzed dehydrogenation of α -heteroatom substituted ketones to the corresponding α , β -unsaturated ketones, (2) Au-Pd/LDH-catalyzed dehydrogenation of cyclohexanols and cyclohexanones to phenols, and (c) Au/Al₂O₃-catalyzed α -oxygenation of secondary and tertiary amines to the corresponding amides, have been successfully developed. These reactions utilize molecular oxygen as the terminal oxidant and produce water as the sole by-product, which demonstrates the environmentally benign nature of these reactions. A Pd/NiMgAl-LTH-catalyzed acceptorless dehydrogenative aromatization of cyclohexanols, cyclohexanones and cyclohexylamines has also been developed.

研究分野：触媒・資源化学プロセス

キーワード：担持金属ナノ粒子触媒 分子状酸素 脱水素 酸素化 芳香環形成反応 脱水素型クロスカップリング反応

1. 研究開始当初の背景

化学産業の発展に伴う環境汚染及び資源・エネルギー問題の解決が急務となり、グリーンケミストリーを指向した新規化学合成プロセスの開発が切望されている。精密有機合成分野においては、合成プロセスの効率化、例えば、多段階合成を一段階合成に、量論反応を触媒反応にすることにより、廃棄物の減量、原子効率の向上が期待される。新規触媒反応の開発に当たっては、グリーンケミストリーの観点からすると回収・再利用が容易な不均一系触媒の方が望ましいが、活性点構造の精密制御が困難であることや過激な反応条件を要することから主に原子・分子レベルで設計可能な均一系触媒を用いてきた。したがって、新しい触媒設計指針に基づいた固体触媒の開発による固体触媒ならではの新規有機合成反応の開発が強く求められる。

当該研究開始までに研究代表者は後期遷移金属触媒による酸素を酸化剤とした C-H 或いは X-H (X=O, S, N, P, Si, B など) 結合の新規脱水素型クロスカップリング反応の開発を行ってきた。これらの反応の開発に当たって、触媒による基質の活性化、基質・触媒・酸素間のスムーズな電子移動が鍵になることが明らかとなった。特に、担体が触媒の土台としての役割のみならず、「電子移動メディエーター」として基質から酸素への電子移動を促進することが明らかとなった。これらの知見を基に、本研究では担持金属と担体の協奏効果により、酸素を酸化剤とした新規脱水素型酸化反応系の開発を行った。

2. 研究の目的

本研究では担持金属触媒による酸素を酸化剤とした新規高難度脱水素型クロスカップリング反応及び選択脱水素酸化反応の開発を目的とした。具体的には、酸素を酸化剤とした (1) C-H 或いは X-H の新規直接脱水素型クロスカップリング反応、及び (2) 飽和 C-C 結合の高難度選択脱水素酸化反応をターゲットにし、高機能担持金属触媒の開発を行った。これらの反応は基質の予備活性化を必要としない一段階合成法であるため、多段階合成法である従来法に比べ、合成効率及び原子効率の大幅な向上が期待される。また、酸素を酸化剤とし、水を唯一の副生成物とすることから環境調和型反応と言える。

3. 研究の方法

本研究のターゲット反応において鍵となる基質活性化のための電子不足な金属種の創生と「電子メディエーター」としての担体の酸化還元特性のチューニングを軸に担持金属触媒の調製を行った。Pd, Au などの遷移金属種を溶液の pH、溶質濃度、温度、及び用いる溶媒などのパラメーターの制御により、溶存種の精密制御を行い、適切な担体に担持させた。単一金属種のみならず、異種金属クラスターの担持も行い、アンサンブル効果・リガンド効果による多成分の同

時活性化及び金属種の電子状態の制御を行った。担体としてはマンガン酸化物 OMS-2、塩基性層状複水酸化物 Mg-Al LDH などについて検討を行った。また、異種金属のドーブなどによる酸化還元特性の制御を行った。

4. 研究成果

(1) 担持金ナノ粒子触媒による酸素を酸化剤とした β -ヘテロ原子置換飽和ケトンの α,β -脱水素反応: α,β -不飽和ケトンは、医・農薬等の合成中間体として有用な化合物である。飽和ケトンの酸化的 α,β -脱水素反応は、最も重要な α,β -不飽和ケトン合成法の一つであり、様々な量論酸化剤、例えば IBX や DDQ などを用いる方法が開発されている。近年、均一系パラジウム触媒による酸素を酸化剤とした飽和ケトンの酸化的脱水素反応が報告されている。しかしながら、回収・再利用が容易な不均一系触媒を用いた環境調和型反応系は知られていない。

本研究では、金ナノ粒子の脱水素酸化能とマンガン酸化物 OMS-2 の酸化還元特性に着目して設計した OMS-2 担持金ナノ粒子触媒 (Au/OMS-2) が、酸素を酸化剤とした β -ヘテロ原子 (O, N, S) 置換飽和ケトンの酸化的脱水素反応に対する優れた触媒として働くことを見出した。触媒の TEM 観察により、OMS-2 担体表面上に平均粒子径 3.9 nm の金ナノ粒子が高分散担持されていることが明らかとなった (図 1)。反応中に Au/OMS-2 を濾過により除去したところ、反応はただちに停止した。また、ICP-AES 分析から、反応溶液への金の溶出はほとんどなく、Au/OMS-2 は不均一系触媒として働いていることが明らかとなった。反応使用後の触媒は容易に回収でき、活性の低下なく少なくとも 4 回の再使用が可能であった。本触媒反応系は幅広い基質適用性を示し、種々の β -ヘテロ原子置換ケトンから対応する α,β -不飽和ケトンが高い収率で得られた (図 2)。また、反応機構の検討により、OMS-2 が金ナノ粒子と分子状酸素の間の電子移動メディエーターとして機能することで、Au-H 種の再酸化が促進され、Au/OMS-2 が高い触媒活性を示すことが明らかとなった。

上記反応以外にも、担持金ナノ粒子触媒の脱水素酸化能を利用した酸素を酸化剤とする (1) 2'-hydroxyacetophenone と benzaldehyde からのワンポットフラボン合成反応、及び (2) 第二級及び第三級アミンのアミドへの酸素化反応の開発にも成功した。これらの反応は酸素を酸化剤とし、水のみを副生成物とすることから、原子効率が高く、 α,β -不飽和ケトン、フラボン、及びアミドなどファインケミカル合成分野において重要な化合物の環境調和型合成法である。また、従来法と比べ、基質の予備官能基化を必要としない一段階合成法であるため、高い合成効率を有している。

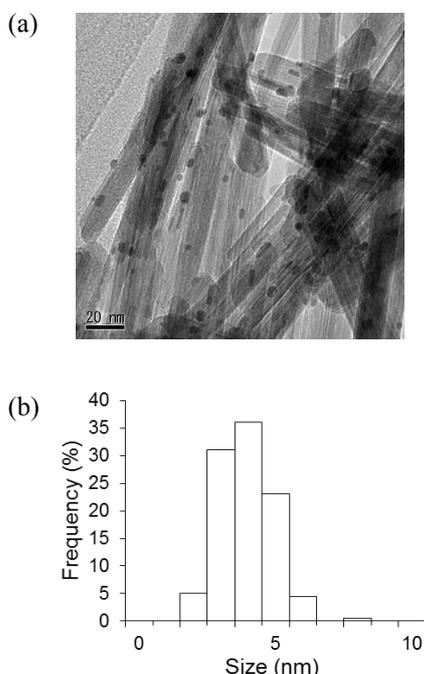


図 1. (a) Au/OMS-2 の TEM 像と(b) Au ナノ粒子の粒径分布.

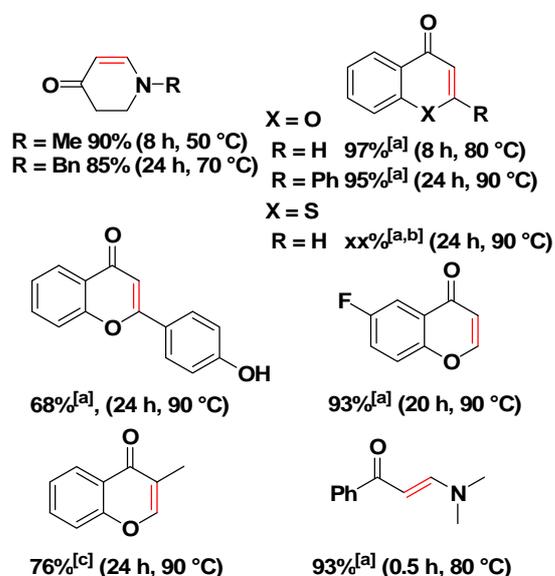


図 2. 基質適用性. 反応条件: 基質 (0.5 mmol), Au/OMS-2 (Au: 3.6 mol%), H₂O/1,4-Dioxane (2 mL), Air (1 atm). [a] O₂ (1 atm), LiBr (1 mol%). [b] Au/OMS-2 (Au: 7.2 mol%). [c] LiBr (1 mol%).

(2) 担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒によるシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンのフェノールへの脱水素型酸化反応: フェノール類は最も重要な有機工業化学原料の一つであり、医薬、高分子、染料などの合成原料として有用な化合物である。現在、最も幅広く用いられているフェノール合成法としてクメン法が挙げられる。しかしながら、この方法は爆発性の高い cumene hydroperoxide 中間体を經由すること、アセトンが副生することなどの問題点がある。したがって、これ

らの問題点を回避できる新規フェノール合成法の開発が切望されている。シクロヘキサノール・シクロヘキサノン (KA オイル) は工業的にベンゼンの水素化によるシクロヘキサノンの生成、続くシクロヘキサノンの自動酸化により合成されており、これらの脱水素型酸化反応によるフェノール合成反応はベンゼンからフェノールへの代替合成ルートになる可能性を秘めている。

本研究では、層状複合水酸化物 Mg-Al LDH (Mg/Al = 3:1) 担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒 (Au-Pd/LDH, Au/Pd = 6.2:1) が空気を酸化剤とするシクロヘキサノール或いはシクロヘキサノンのフェノールへの脱水素酸化反応に高い活性を示すことを見出した。触媒の TEM 及び STEM-EDS 分析により、Au-Pd 二元金属ナノ粒子の平均粒径が 3.2 nm であり、Au と Pd は合金ナノ粒子として LDH 担体上に高分散担持されていることが明らかとなった (図 3)。

反応中に触媒をろ過により除去し、ろ液のみで反応を行ったところ反応がまったく進行しなかった。また、反応終了後、ろ液の ICP-AES 分析により Au 或いは Pd 種の溶出が確認できなかったことから Au-Pd/LDH は不均一系触媒として働くことが示唆された。また、触媒はろ過により容易に回収可能であり、活性の著しい低下なしで少なくとも 10 回の再使用が可能であった。基質適用性を検討したところ、様々な 2-, 3-, 及び 4-置換シクロヘキサノールから対応するフェノールが高収率で得られた (図 4)。Au-Pd/LDH 触媒はシクロヘキサノンとアミンのアニンへの one-pot 脱水素芳香環形成反応に応用可能であった (図 5)。また、KA オイルからも高収率でフェノールが合成可能であった (図 6)。

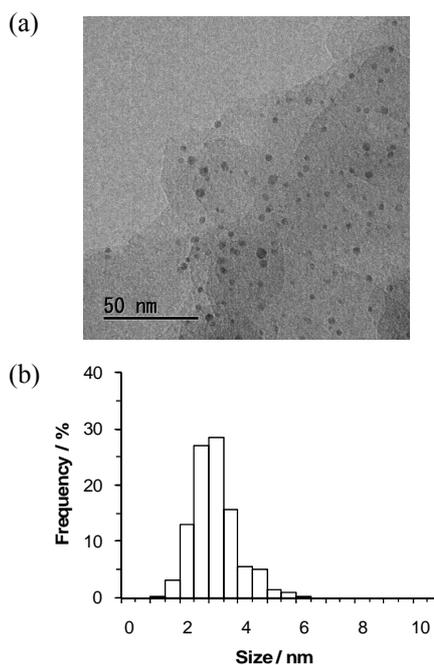


図 3. (a) Au-Pd/LDH の TEM 像と(b) Au-Pd 合金ナノ粒子の粒径分布.

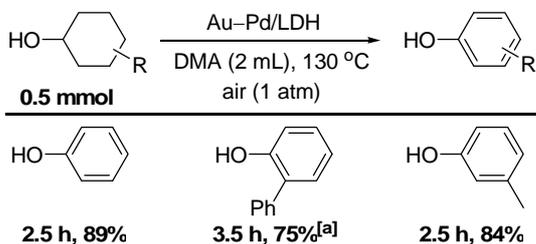


図 4. 基質適用性. 反応条件: Au-Pd/LDH (Au/Pd = 6.2, total amount of metals: 3.6 mol%). [a] Au-Pd/LDH (Au/Pd = 6.2, total amount of metals: 7.2 mol%).

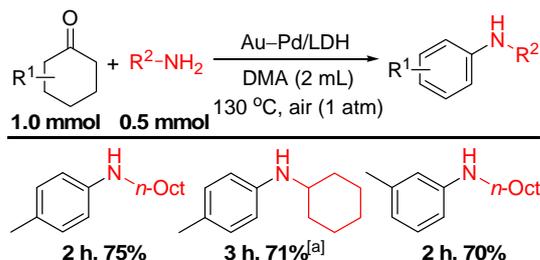


図 5. *N*-置換アニリンの合成. 反応条件: Au-Pd/LDH (Au/Pd = 6.2, total amount of metals: 3.6 mol%). [a] Au-Pd/LDH (Au/Pd = 2.6, total amount of metals: 3.6 mol%).

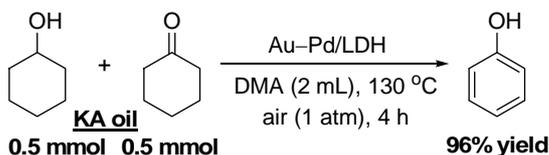


図 6. KA オイルの脱水素酸化反応. 反応条件: Au-Pd/LDH (Au/Pd = 6.2, total amount of metals: 2.0 mol%).

本反応系において Au/LDH 或いは Pd/LDH を用いた場合はシクロヘキサノールのシクロヘキサノンへの酸化反応は進行するが、フェノールはまったく生成しなかった。また、Au-Pd/LDH 触媒は Au/Pd 比が大きいほど活性が高かった。Au-Pd 合金ナノ粒子において、リガンド効果により Pd 種が電子不足になることが知られており、本反応において、電子不足な Pd 種が脱水素ステップ (β -H 脱離) を促進し、反応が効率よく進行すると考えられる。本反応における担体効果を検討したところ、Au-Pd/Al₂O₃、Au-Pd/TiO₂、及び Au-Pd/CeO₂ は全く活性を示さなかった。このことから、LDH 担体の塩基性が基質の Pd 種への脱プロトン化配位を促進し、担体と担持金属種の協奏効果により反応が効率よく進行することが明らかとなった。

上記反応以外にも Au-Pd 合金ナノ粒子触媒の脱水素芳香環形成能を利用したアクセプターレス one-pot アニリン合成反応の開発に成功した。この反応により、シクロヘキサノンとシクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールとニトロベンゼン、アニリンとシクロヘキサノン、或いはシクロヘキシルアミン同士から対応するジアリールアミンが高効率

で合成可能であった。

(3) 担持 Pd ナノ粒子触媒によるシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンのフェノールへのアクセプターレス脱水素酸化反応

上述の空気を酸化剤としたシクロヘキサノール或いはシクロヘキサノンのフェノールへの脱水素酸化反応を開発するにあたって、有用化合物であるフェノールを合成すると同時に、次世代エネルギー源として注目を集めている水素も製造可能であることから、分子状水素を唯一の副生成物とするアクセプターレス脱水素反応開発の着想に至った。本研究では、層状複合水酸化物 Ni-Mg-Al LTH 担持 Pd 触媒 (Pd/LTH) がシクロヘキサノール、シクロヘキサノン、或いはシクロヘキシルアミンのアクセプターレス脱水素芳香環形成反応に優れた触媒作用を示すことを見出した。Pd は析出沈殿法により担体上に担持させ、還元処理を行わずに直接反応に用いた。シクロヘキサノールの脱水素反応において、Pd/LTH は高い活性を示すものの、Pd/LDH は活性をほとんど示さなかった。一方で、シクロヘキサノンの脱水素反応においては、Pd/LDH が Pd/LTH と同程度の活性を示した。このことから、Mg-Al LDH に Ni をドープすることによりシクロヘキサノールのシクロヘキサノンへの脱水素反応が促進されることが明らかとなった。反応後、触媒を回収し XPS 測定を行ったところ、Pd 種は 2 価から 0 価に還元されていることが明らかとなった。また、TEM 観察により、平均粒子径 2.7 nm 程度の Pd ナノ粒子が LTH 表面に高分散担持されていることが明らかとなった (図 7)。

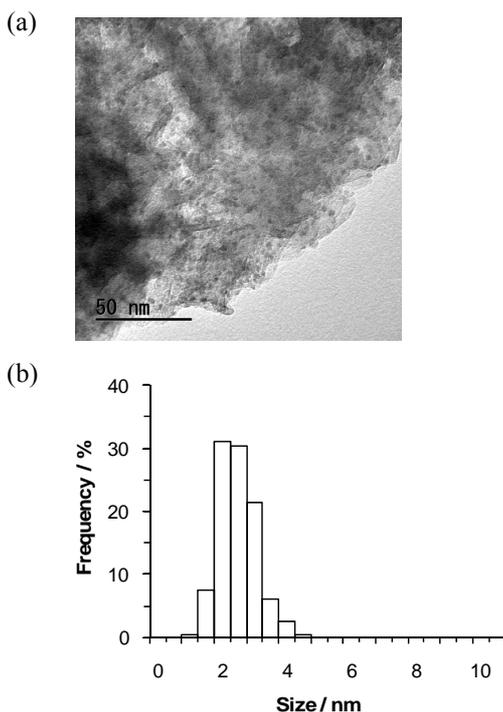


図 7. (a) Pd/LTH の TEM 像と (b) Pd ナノ粒子の粒径分布。

反応中に触媒をろ過により除去し、ろ液のみで反応を行ったところ反応がまったく進行しなかった。また、反応終了後、ろ液の ICP-AES 分析により Pd 種の溶出が確認できなかったことから Pd/LTH は不均一系触媒として働くことが示唆された。また、触媒はろ過により容易に回収可能であり、活性の著しい低下なしで少なくとも 5 回の再使用が可能であった。本反応系は幅広い基質適用性を示し、様々なシクロヘキサノール・シクロヘキサノン、或いはシクロヘキシルアミンから対応するフェノール、アニリンが高い収率で合成可能であった (図 8)。

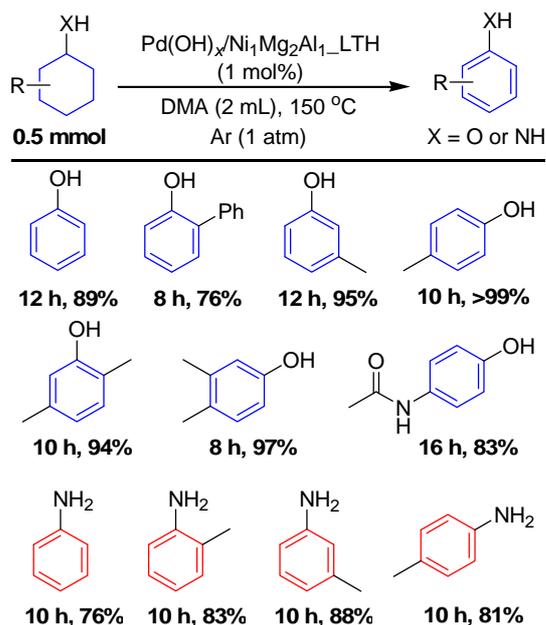


図 8. 基質適用性.

以上のように、本研究では担持金属ナノ粒子触媒を用いた様々な脱水素型酸化反応系の開発に成功した。これらの反応において、担体の酸化還元特性・酸塩基性のチューニングによる担体と担持金属種の協奏効果の発見が反応開発の鍵となった。

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 9 件)

- (1) Xiongjie Jin, Kento Taniguchi, Kazuya Yamaguchi, Kyoko Nozaki, Noritaka Mizuno, A Ni–Mg–Al layered triple hydroxide-supported Pd catalyst for heterogeneous acceptorless dehydrogenative aromatization, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5267-5270. 査読有
- (2) Kento Taniguchi, Xiongjie Jin, Kazuya Yamaguchi, Kyoko Nozaki, Noritaka Mizuno, Versatile routes for synthesis of diarylamines through acceptorless dehydrogenative aromatization catalysis over

supported gold-palladium bimetallic nanoparticles, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2131-2142. 査読有

- (3) Daichi Yoshii, Xiongjie Jin, Takahumi Yatabe, Junya Hasegawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Gold nanoparticles on OMS-2 for heterogeneously catalyzed aerobic oxidative α,β -dehydrogenation of β -heteroatom-substituted ketones, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 14314-14317. 査読有
- (4) Xiongjie Jin, Kento Taniguchi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Au–Pd alloy nanoparticles supported on layered double hydroxide for heterogeneously catalyzed aerobic oxidative dehydrogenation of cyclohexanols and cyclohexanones to phenols, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 5371-5383. 査読有
- (5) Xiongjie Jin, Kengo Kataoka, Takafumi Yatabe, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Supported Gold Nanoparticles for Efficient α -Oxygenation of Secondary and Tertiary Amines into Amides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7212-7217. 査読有
- (6) Kento Taniguchi, Xiongjie Jin, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Facile access to *N*-substituted anilines via dehydrogenative aromatization catalysis over supported gold-palladium bimetallic nanoparticles, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 3929-3937. 査読有
- (7) Ning Xu, Xiongjie Jin, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Phosphovanadomolybdic acids catalyzed desulfurization-oxygenation of secondary and tertiary thioamides into amides using molecular oxygen as the terminal oxidant, *New. J. Chem.* **2016**, 40, 4865-4869. 査読有
- (8) Konomi Sakagami, Xiongjie Jin, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Synthesis of *N*-Acylsulfenamides through Aerobic Cross Dehydrogenative Coupling of Thiols and Amides by Supported Copper Hydroxide Catalyst, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 173-175. 査読有
- (9) Takafumi Yatabe, Xiongjie Jin, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Gold Nanoparticles Supported on a Layered Double Hydroxide as Efficient Catalysts for the One-Pot Synthesis of Flavones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13302-13306. 査読有

〔学会発表〕(計 19 件)

- (1) 金雄傑・山口和也・水野哲孝、Ni–Mg–Al 層状複合水酸化物担持 Pd 触媒による高効率アセプターレス脱水素芳香環形成反応、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶応義塾大学日吉キャンパ

- ス、横浜、神奈川県
- (2) 吉井大地・谷田部孝文・金雄傑・山口和也・水野哲孝、OMS-2 担持金ナノ粒子触媒による酸素を酸化剤とした β -ヘテロ原子置換飽和ケトンの α,β -脱水素反応、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶応義塾大学日吉キャンパス、横浜、神奈川県
- (3) 片岡憲吾・金雄傑・山口和也・水野哲孝、銅触媒によるアルコールを用いたアミドの酸化的アシル化反応、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶応義塾大学日吉キャンパス、横浜、神奈川県
- (4) Kento Taniguchi, Xiongjie Jin, Kazuya Yamaguchi, Kyoko Nozaki, Noritaka Mizuno, Synthesis of Diarylamines through Supported Gold-Palladium Nanoparticles-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Aromatization, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶応義塾大学日吉キャンパス、横浜、神奈川県
- (5) 小泉悠・谷口健人・金雄傑・山口和也・水野哲孝、担持パラジウムナノ粒子触媒によるアンモニアのアリール化反応、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶応義塾大学日吉キャンパス、横浜、神奈川県
- (6) Takafumi Yatabe, Xiongjie Jin, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Environmentally-Friendly Heterogeneous One-Pot Synthesis of Flavones through the Concerted Catalysis of Gold Nanoparticles Supported on Layered Double Hydroxides, The 6th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry, 2016/11/28, Hong Kong, China.
- (7) 片岡憲吾・金雄傑・山口和也・水野哲孝、担持金ナノ粒子触媒による酸素を酸化剤としたアミンの α -酸素化反応、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016 年 11 月 14 日、タワーホール船堀、東京
- (8) 吉井大地・谷田部孝文・金雄傑・山口和也・水野哲孝、担持金ナノ粒子触媒による酸素を酸化剤とした飽和ケトンの α,β -不飽和ケトンへの酸化的脱水素反応、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016 年 11 月 14 日、タワーホール船堀、東京
- (9) 金雄傑・山口和也・水野哲孝、担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒によるシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンのフェノールへの脱水素型酸化反応、第 49 回酸化反応討論会、2016 年 11 月 13 日、徳島大学、徳島
- (10) 山口和也・徐寧・金雄傑・鈴木康介・水野哲孝、モリブドバナドリン酸を触媒としたチオアミドの脱硫-酸素化反応、第 118 回触媒討論会、2016 年 9 月 23 日、岩手大学、盛岡
- (11) 片岡憲吾・金雄傑・山口和也・水野哲孝、

- 第 118 回触媒討論会、2016 年 9 月 21 日、岩手大学、盛岡
- (12) Xiongjie Jin, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Aerobic Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexanols to Phenols by Layered Double Hydroxide Supported Au-Pd Alloy Nanoparticles, 16th International Congress on Catalysis, 2016/7/7, Beijing, China.
- (13) Kento Taniguchi, Xiongjie Jin, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Supported Au-Pd Alloy Nanoparticles Catalyzed Tandem Oxidative Aromatization for Synthesis of *N*-Substituted Anilines, 16th International Congress on Catalysis, 2016/7/7, Beijing, China.
- (14) 谷田部孝文・金雄傑・山口和也・水野哲孝、Au/LDH 触媒の協奏的触媒作用を利用した環境調和型フラボン類 One-Pot 合成、第 5 回 JACI/GSC シンポジウム、2016 年 6 月 3 日、ANA クラウンプラザホテル神戸、神戸
- (15) 片岡憲吾・金雄傑・山口和也・水野哲孝、担持金ナノ粒子触媒による酸素を酸化剤としたアミンの形式的 α -酸素化反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日、同志社大学、京都
- (16) 吉井大地・谷田部孝文・金雄傑・山口和也・水野哲孝、担持金ナノ粒子触媒による酸素を酸化剤とした飽和ケトンの α,β -不飽和ケトンへの酸化的脱水素反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日、同志社大学、京都
- (17) 谷田部孝文・金雄傑・山口和也・水野哲孝、酸化的脱水素反応を鍵反応とした環境調和型フラボン類 One-Pot 合成の開発、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日、同志社大学、京都
- (18) 谷口健人・金雄傑・山口和也・水野哲孝、担持金-パラジウムナノ粒子触媒を用いたタンデム型脱水素芳香環形成反応による *N*-置換アニリン合成、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日、同志社大学、京都
- (19) 金雄傑・山口和也・水野哲孝、Au-Pd 合金ナノ粒子触媒による空気を酸化剤としたシクロヘキサノールのフェノールへの脱水素型酸化反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日、同志社大学、京都

〔その他〕
ホームページ等
<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者
金 雄杰 (JIN XIONGJIE)
東京大学・大学院工学系研究科・特任研究員
研究者番号：00761412