

平成22年 5月31日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064004

研究課題名（和文）ケイ素-ケイ素三重結合を機軸とするケイ素多重結合の化学

研究課題名（英文）Studies on Multiply Bonded Silicon Compounds Based on Silicon-Silicon Triple Bond

研究代表者

一戸 雅聡 (ICHINOHE MASAOKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：90271858

研究成果の概要（和文）：単離可能なケイ素-ケイ素三重結合化合物「ジシリル」の反応性について、実験的手法、計算化学的手法を用いて検討すると共に、そこから誘導された特異な構造や電子状態を持つ有機ケイ素化合物の構造や反応性についても明らかにした。また、新規な対称置換および非対称置換ジシリルの合成、構造解析にも成功し、ジシリルの構造や反応性に及ぼす置換基の立体的・電子的効果についても明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Reactivity of the isolable disilyne with a Si-Si triple bond was investigated. Disilynes reacted with small organic molecules such as alcohols, secondary amines, hydroboranes, alkenes, alkynes, nitrile, and isonitriles to form wide variety type of adducts, of which structures were determined by X-ray crystallography as well as spectroscopic methods. We also succeeded in synthesizing and characterization of new two symmetrical disilynes and one unsymmetrical disilyne.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,900,000	0	8,900,000
2007年度	8,900,000	0	8,900,000
2008年度	8,900,000	0	8,900,000
2009年度	8,900,000	0	8,900,000
年度			
総計	35,600,000	0	35,600,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学・構造有機化学

1. 研究開始当初の背景

典型元素では最外殻電子がその原子の特性を特徴づけるという周期表の理解に基づいて、主として第2周期元素で骨格が構成されている有機化合物の構成元素を同族の第3周期以降の高周期元素に置き換えた化合物の化学が展開され、第2周期元素化合物とその高周期元素類縁体の構造や反応性に関

して類似性と共に著しい差異の存在も明らかにされてきた。炭素や窒素などの第2周期元素では多重結合化合物は単離可能な安定性を有し、その構築も容易であるが、高周期典型元素間の多重結合化合物は一般に反応活性であり、その合成さえ容易ではなかった。特にアセチレンのsp炭素を高周期14族元素で置き換えた三重結合化合物（あるいはその

等価体)を安定な化合物として単離できるようになったのはごく最近であり、周期表で炭素の直下に位置するケイ素の三重結合化合物「ジシリル」を研究代表者らが世界に先駆けて合成、単離することに成功した。

研究代表者らの研究以前には、反応性中間体としてのジシリルの発生例もほとんど知られていないため、ジシリルの化学自体がこれから展開されるべき未踏領域である。本研究の成果は、ケイ素や他の高周期典型元素のみならず第2周期元素を含めた全ての典型元素の化学結合を理解するための重要な知見を与えるものとして基礎科学の面で重要であると考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、筆者らが世界に先駆けて合成・単離に成功したケイ素-ケイ素三重結合化合物の構造や反応性を検証すると共に、他の高周期14族元素同核三重結合や炭素-ケイ素三重結合などの異核三重結合、さらには炭素-窒素三重結合を有するニトリル化合物のsp炭素、sp窒素をそれぞれ高周期14、15族元素で置換した高周期ヘテロ三重結合などの高周期典型元素の多重結合の化学を展開すべく、それらの合成法の開拓、構造や反応性の解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

2004年、研究代表者らが世界に先駆けて合成、単離することに成功したビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]イソプロピルシリル基 {以下、 Dsi_2PrSi 基 [$\text{Dsi} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$] } を置換基とするジシリルの有機小分子に対する反応性を明らかにすべく、アルコールやアミンなどのプロトン性有機化合物、アルケン、アルキンなどの炭素-炭素多重結合化合物、炭素-窒素多重結合を含むニトリル類、イソニトリル類などの付加反応、またアルカリ金属による還元反応などを実験的に検討した。

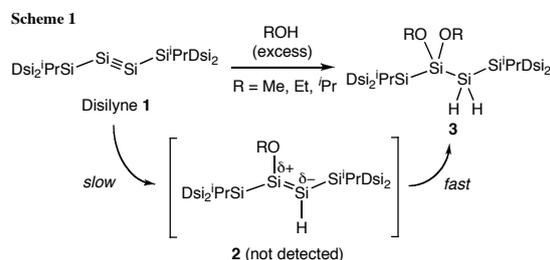
また、他の置換基を導入した新規な対称置換ジシリル、及び非対称置換ジシリルの合成を行い、置換基の立体的・電子的効果が構造や反応性に及ぼす影響についても検討した。

4. 研究成果

(1) 単離可能なジシリルに対する有機小分子の付加反応

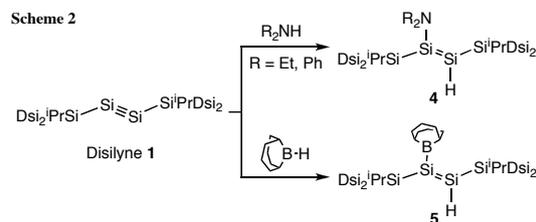
①ジシリルに対するアルコールの付加反応
ケイ素-ケイ素二重結合へのアルコールの付加は容易に進行し、対応するアルコキシジシリルを与えることが知られており、ジシリルの捕捉反応として反応機構を含めて詳細

に検討されている。研究代表者らが合成、単離することに成功した Dsi_2PrSi 基を置換基とするジシリル **1** もメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールとは容易に反応し、一方の sp ケイ素にアルコキシ基二つが結合したアルコール2分子付加体 **3** を唯一の生成物として与えた。しかしながら、中間体として生成が予想される 1:1 付加体であるアルコキシジシレン **2** は観測すらされなかった。これは、**1** へのアルコール分子の付加より **2** へのアルコール分子の付加が早いことに起因しており、**2** の立体的及び電子的効果によると考えられる。即ち、(1) **1** の Si-Si 三重結合が **2** では二重結合になることで二つの置換基間の空間がより大きくなり、アルコール分子の接近がより容易になること、(2) **2** の Si-Si 二重結合が電気陰性度の異なる酸素及び水素が置換していることに誘起されて分極しており、電気陰性なアルコキシ基が結合した sp² ケイ素が **1** の sp ケイ素より陽性であるためアルコールの酸素原子の求核攻撃を受けやすいためと考えられた (Scheme 1)。一方で、立体的に嵩高い三級アルコール (*tert*-ブタノールなど) は全く反応しなかった。

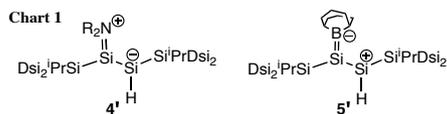


②ジシリルに対する2級アミン及びヒドロボランの付加反応

2級アミンやヒドロボランもジシリル **1** に対して付加反応を起こすが1分子付加で反応が停止し、対応するアミノ置換ジシレン **4**、ボリル置換ジシレン **5** を与えることが分かった (Scheme 2)。



X線結晶構造解析で決定したアミノ置換ジシレン **4** (R = Et)、ボリル置換ジシレン **5** の分子構造では、それぞれ窒素上の孤立電子対、ホウ素上の空の 2p 軌道とケイ素=ケイ素二重結合上の π 軌道との共役が可能な配座をとっており、各種分光学的データからそれぞれ双性イオン **4'**、**5'** の寄与があることが示された。



③ジシリンに対するアルケンの付加反応

ジシリン **1** に *cis*-および *trans*-2-ブテンを反応させると、1:1 付加体としてジシラシクロブテン *cis*-**6** および *trans*-**6** をそれぞれ選択的に生成することが、*trans*-**6** の X 線結晶構造解析および各種スペクトル解析から明らかになった (Scheme 3)。

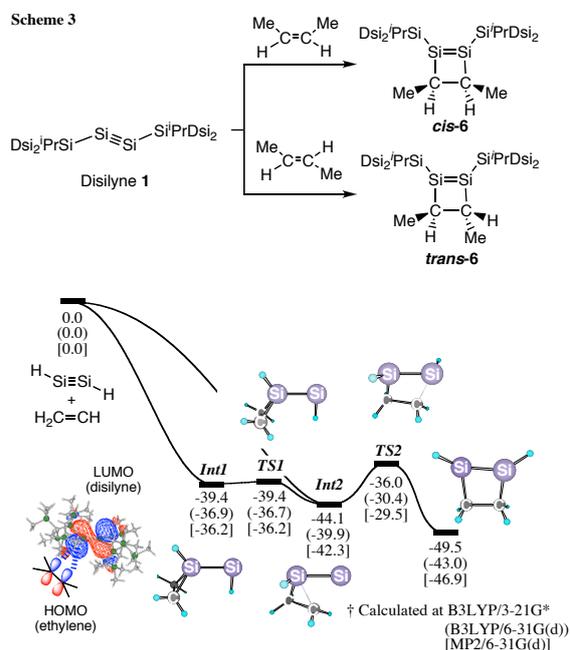
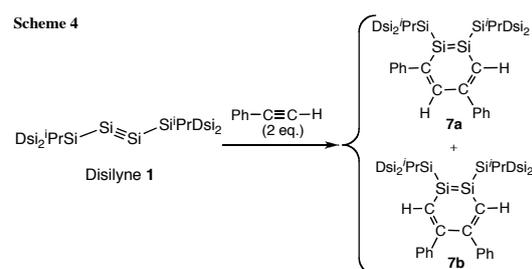


Figure 1. Calculated reaction pathway for the reaction of disilyne with ethylene.

ジシリンとアルケンの [2+2] 環化付加反応が、アルケンの立体を保持して進行するという極めて興味深い反応であり、本反応を理解するために母体ジシリン (HSi≡SiH) に対するエチレンの付加反応を理論計算を用いて考察した (Figure 1)。その結果、二つの sp ケイ素に対して同時に Si-C 結合形成を起こして 1 段階でジシラシクロブテン環を形成する反応は軌道対称性の観点から完全に禁制であり、理論計算でも見出されない。本反応の初期過程においては、軌道準位が著しく低いジシリンの非占有 π* 軌道 (LUMO) とエチレンの最高占有軌道 (HOMO) との相互作用が重要であり、一方の sp ケイ素に対して二つのアルケン炭素が接近してシラシクロブタン環を形成し、次いでもう一方の sp ケイ素原子の挿入による環拡大反応が進行してジシラシクロブテンが生成すると推定された。本反応経路ではアルケンの C-C 結合の回転が起こらないため、アルケンの立体を保持した形式的な [2+2] 環化付加反応が起こっていると考えられた。

④ジシリンに対するアルキンの付加反応

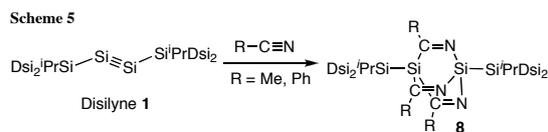
ジシリン **1** はアルキン類に対しても反応活性であり、特にアリール置換末端アルキンと比較的クリーンな反応が進行して 1:2 付加体として 1,2-ジシラベンゼン **7** を与えることが分かった (Scheme 4)。本反応についてもモデル化合物を用いて反応経路に関する理論計算を行い、ジシリンとアルキンの [2+2] 環化付加反応の場合と同様に、一方の sp ケイ素に対して二つのアルキン炭素が接近してシラシクロブタン環の形成し、次いで環外 sp ケイ素原子の挿入による環拡大反応が進行してジシラシクロブタジエンが生成する。2 分子目のアルキンとの [4+2] 環化付加によりジシラデューベンゼンを与え、その原子価異性により 1,2-ジシラベンゼンが生成するものと推定された。



1,2-ジシラベンゼン **7b** については X 線結晶構造解析に成功し、その分子構造を決定した。ケイ素上の二つの高い Dsi₂PrSi 基は 6 員環平面の上下に約 6.5 度ずつ折れ曲がっているが、ジシラベンゼン 6 員環骨格はほぼ平面構造であり、環内 Si-Si、Si-C、C-C 結合はそれぞれ対応する単結合長と二重結合長の中間的な値である。以上の構造化学的データは、**7b** のジシラベンゼン環が芳香族性を持つことを示しており、各種 NMR データもそれを支持した。

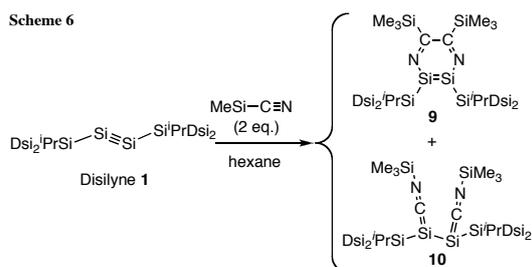
⑤ジシリンに対するニトリル、イソニトリル類の付加反応

ジシリン **1** に対し有機ニトリル (アセトニトリル、ベンズニトリル) を作用させると、[2+2] 環化付加を鍵反応として 3 分子付加体 2,6,7-トリアザ-1,4-ジシラビシクロ [2.2.2] オクタ-2,5,7-トリエン誘導体 **8** を与えた (Scheme 5)。



一方、ジシリン **1** はシリルシアニドに対しても反応活性であるが、有機ニトリルとは異なった付加反応が進行することが分かった (Scheme 6)。ヘキサン中で 2 当量のトリメチルシリルシアニドを作用させると、1,4-ジ

アザ-2,3-ジシラベンゼン **9** が主生成物として得られると共に少量のビス(シラケテンイミン) **10** が生成した。シリルシアニドの窒素原子でジシリンケイ素への配位が起こるが、有機ニトリルのような[2+2]環化は進行せず、もう一方のジシリンケイ素へもシリルシアニドの窒素原子での配位が進行し、シアニド炭素原子間での結合形成によりジアザジシラベンゼン **9** 与えたと考えられた。また、シリルシアニドは極少量のシリルイソシアニド体 (R_3Si-NC) との平衡混合物として存在することが知られているが、シリルイソシアニド体の方がシリルシアニド体より配位力が強く反応性が高いと考えられるため、微量のシリルイソシアニド体が末端炭素原子でジシリンケイ素へ配位することでビス(シラケテンイミン) **10** を生成したと推定された。



置換基を修飾した結晶性 1,4-ジアザ-2,3-ジシラベンゼン誘導体 **9'** を別途合成し、X線結晶構造解析で分子構造を決定した。ジアザジシラベンゼン 6員環骨格は捻れており、また、骨格ケイ素に結合した二つの高い Dsi_2^iPrSi 基は 6員環面の上下に大きく折れ曲がっていた。これは、窒素置換ジシレンにおいてジシレン π 軌道に対して窒素上の非共有電子対が π 供与的に相互作用すること起因したジシレンケイ素の非平面化によるものである。環内 Si-Si 結合長は Si-Si 短結合と二重結合の中間的な値であり、N-C-C-N 部位の C-N、C-C 結合長は芳香族化合物であるピラジン (1,4-ジアザベンゼン) の対応する結合長に近く、また環内 Si-N 結合長も明らかに Si-N 単結合より短い。以上の構造化学的特徴から、骨格ケイ素原子が著しく非平面化しているがジアザジシラベンゼン **9** はある程度の芳香族性を有しているものと推定され、理論計算もそれを支持した。

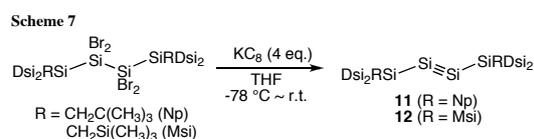
また、ビス(シラケテンイミン) **10** についても単結晶 X線回折によりその分子構造を決定した。そのテトラシラン骨格 (Si-Si-Si-Si) はジシリンのトランス折れ曲がり構造を維持し、同じ側から二分子のシリルイソシアニド部位が結合している。中央部の Si-Si 結合長は 2.3655(9)Å であり、ジシリン **1** のケイ素-ケイ素三重結合 (2.0622(9)Å) より明らかに伸張し、単結合に変化している。シラケテンイミン部の Si-C

結合長は 1.826(3)、1.830(3)Å、C-N 結合長は 1.185(3)Å、1.179(3)Å であり、いずれも二重結合性を示しており、**10** はふたつのシラケテンイミン部位がケイ素-ケイ素単結合で連結した分子構造を持つことが示された

(2) 新規なケイ素-ケイ素三重結合化合物の合成と構造に関する研究

① 新規な対称置換ジシリンの合成と構造

研究代表者らが初めて合成・単離に成功したジシリン **1** の高いトリアルキルシリル基中のイソプロピル基を、ネオペンチル基 (Np 基)、トリメチルシリルメチル基 (Msi 基)、4-*tert*-ブチルフェニル基に置換した新規な置換基を設計し、それらを導入した対称置換ジシリンの合成を試みた。その結果、トリアルキルシリル型置換基である Dsi_2NpSi 基と Dsi_2MsiSi 基を持つ対称置換ジシリン **11**、**12** の合成に成功し、それらの分子構造を X線結晶構造解析で決定した (Scheme 7)。

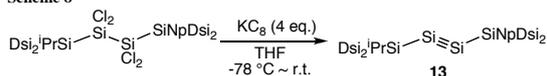


ジシリン **11**、**12** のケイ素-ケイ素三重結合部位はいずれもトランス折れ曲がり構造である。先に構造解析に成功している Dsi_2^iPrSi 基置換ジシリン **1** (Si≡Si 結合長 2.0622(9) Å, Si-Si≡Si 結合角 137.44(4)°) も含めて構造パラメーターを比較すると、**1**→**11**→**12** の順に Si≡Si 結合長が短くなり、Si-Si≡Si 角が広がっている。3つのトリアルキルシリル基の電子的効果にほとんど差が無いと考えられることから、 Dsi_2^iPrSi 基→ Dsi_2NpSi 基→ Dsi_2MsiSi 基の順に置換基の立体的高さが増大するため、置換基間や直接結合していない sp ケイ素との立体反発を避けるよう Si-Si≡Si 結合角が大きくなり、-Si≡Si-部位の構造がより直線構造に近づくことで三重結合性が増大し、結合長の短縮がおこっているものと考えられた。また、-Si≡Si-部位の構造がより直線構造に近づくほど炭素アセチレンと同様な三重結合部位の環電流による遮蔽効果が大きくなるため、三重結合ケイ素の化学シフト値が高磁場にシフトする傾向も認められた (**1**: 89.8 ppm, **11**: 77.1 ppm, **12**: 74.9 ppm)。

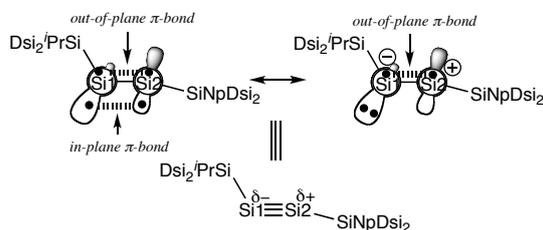
② 非対称置換ジシリンの合成と構造

また、異なる 2種のトリアルキルシリル基を持つ非対称置換ジシリン **13** を合成、単離し、その分子構造を決定することにも成功した (Scheme 8)。非対称置換ジシリン **13** では、 Dsi_2^iPrSi 基が結合した三重結合ケイ素 Si1 の結合角 (131.2(2)°) が Dsi_2^iPrSi 対称置

Scheme 8



換ジシリルン **1** より縮小し、逆に Dsi_2NpSi 基が結合した三重結合ケイ素 Si_2 の結合角 ($144.8(2)^\circ$) が Dsi_2NpSi 対称置換ジシリルン **11** より拡大していることが分かった。立体的により高い Dsi_2NpSi 基が結合した Si_2 の結合角の拡大により、その Si_2 上の面内 π 軌道形成に関与する軌道の p 性が増大して軌道順位が上昇 (不安定化) する一方で、 Dsi_2PrSi 基が結合した Si_1 の結合角を縮小することで Si_1 上の面内 π 軌道形成に関与する軌道の s 性を増大させて安定化を図っているためと考えられる。結果として面内 π 軌道形成に関与する軌道の対称性が崩れ、より安定な軌道を使っている Si_1 側に 2 電子を収容した双性イオン構造の寄与がわずかに生じていると考えられる (Figure 2)。以上のような $\text{Si}-\text{Si}\equiv\text{Si}$ 結合角の差異、 $\text{Si}\equiv\text{Si}$ 結合の分極が三重結合ケイ素の化学シフト値に大きく反映されることも明らかにした (**13** Si_1 : 62.7 ppm, **13** Si_2 : 106.3 ppm)。

Figure 2. Schematic p-bond representation of **13**.

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 2 1 件)

- ① Torahiko Yamaguchi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Addition of Methylolithium to the Disilyne $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$) giving a Disilylolithium and its Unexpected Isomerization to a Disilacyclopropylsilylolithium, *New Journal of Chemistry*, 34 巻、印刷中、2010、査読有
- ② Katsuhiko Takeuchi, Masao Ikoshi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Addition of Amines and Hydroborane to the Disilyne $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$) Giving Amino- and Boryl-substituted Disilenes, *Journal of the American Chemical Society*, 132 巻、930-931、2010、査読有
- ③ Katsuhiko Takeuchi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Jing-Dong Guo, and Shigeru Nagase, A Reactivity of the Disilyne $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$) toward Bis(silylcyanide) Forming a 1,4-Diaza-2,3-disilabenzene Analogue, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 23 巻、390-394、2009、査読有
- ④ Akira Sekiguchi, Rei Kinjo, Masaaki Ichinohe, Interaction of π -Bonds of the Silicon-Silicon Triple Bond with Alkali Metals: An Isolable Anion Radical upon Reduction of a Disilyne, *Synthetic Metals (Special Issue: Super-Hierarchical Structure Synthetic Metals)*, 159 巻、773-775、2009、査読有
- ⑤ Katsuhiko Takeuchi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Jing-Dong Guo, and Shigeru Nagase, Reactivity of the Disilyne $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$) toward Nitriles: Unexpected Formation of Triaza-1,4-disilabicyclo[2.2.2]oct-2,5,7-triene Derivatives, *Organometallics*, 28 巻、2658-2660、2009、査読有
- ⑥ Katsuhiko Takeuchi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Reactivity of the Disilyne $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$) toward Silylcyanide: Two Pathways to form the Bis-Adduct $[\text{RSiSiR}(\text{CNSiMe}_3)_2]$ with Some Silaketenimine Character and a 1,4-Diaza-2,3-disilabenzene Analogue, *Journal of the American Chemical Society*, 130 巻、16848-16849、2008、査読有
- ⑦ Rei Kinjo, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Nozomi Takagi, Michinori Sumimoto, Shigeru Nagase, Reactivity of a Disilyne $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$) toward π -Bonds: Stereospecific Addition and a New Route to an Isolable 1,2-Disilabenzene, *Journal of the American Chemical Society*, 129 巻、7766-7767、2007、査読有
- ⑧ Rei Kinjo, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, An Isolable Disilyne Anion Radical and a New Route to the Disilene Ion upon Reduction of a Disilyne, *Journal of the American Chemical Society*, 129 巻、26-27、2007、査読有
- ⑨ Victoria Kravchenko, Rei Kinjo, Akira Sekiguchi, Masaaki Ichinohe, Robert West, Yael S. Balazs, Asher Schmidt,

Miriam Karni, and Yitzhak Apeloig, Solid-State ^{29}Si NMR Study of RSiSiR : A Tool for Analyzing the Nature of the Si-Si Bond, *Journal of the American Chemical Society*, 128 巻, 14472-14473, 2006、査読有

- ⑩ Akira Sekiguchi, Masaaki Ichinohe, Rei Kinjo, The Chemistry of Disilyne with a Genuine Si-Si Triple Bond: Synthesis, Structure, and Reactivity, *Bulletin of the Chemistry Society of Japan*, 79 巻, 825-832, 2006、査読有

[学会発表] (計 5 3 件)

- ① Katsuhiko Takeuchi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Reactivity of Disilyne toward Hydroborane: Synthesis, Structure, and Properties of Boryl-substituted Disilene, *Symposium on Creation of Functional Materials 2009*, December 4, 2009, EPOCAL TSUKUBA, Tsukuba
- ② 竹内勝彦, 井腰剛生, 一戸雅聡, 関口章, ケイ素-ケイ素三重結合化合物ジシリルと二級アミン及びヒドロボランとの反応: アミノ置換及びボリル置換ジシレンの合成、構造及び性質、第 20 回基礎有機化学討論会、2009 年 9 月 30 日、群馬大学桐生キャンパス、桐生
- ③ Masaaki Ichinohe, Reactivity of Disilyne with a Silicon-Silicon Triple Bond, *The 2nd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009)*, March 9, 2009, EPOCAL TSUKUBA, Tsukuba
- ④ Katsuhiko Takeuchi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Reactions of Disilyne with Organic Nitriles, Isonitriles, and Silylcyanides, *The 2nd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009)*, EPOCAL TSUKUBA, March 9, 2009, Tsukuba
- ⑤ 竹内勝彦, 一戸雅聡, 関口章, ケイ素-ケイ素三重結合化合物ジシリルと種々のニトリルとの反応、第 35 回有機典型元素化学討論会、2008 年 12 月 11-13 日、首都大学東京南大沢キャンパス、八王子
- ⑥ Masaaki Ichinohe, Reactivity of Isolable Disilyne toward Nitriles, *Post ISOS-XV Symposium*, June 9, 2008, Hotel Metraporitan Takasaki, Takasaki
- ⑦ Katsuhiko Takeuchi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Reaction of Isolable Disilyne with Nitriles, *The 15th International Symposium on*

Organosilicon Chemistry (ISOS-XV), June 1-6, 2008, Haevichi Hotel & Resort, Jeju, KOREA

- ⑧ 砂子真由美, 井腰剛, 金城 玲, 一戸雅聡, 関口章, ケイ素-ケイ素三重結合化合物ジシリルと有機小分子との反応、第 34 回有機典型元素化学討論会、2007 年 12 月 13-15 日、大阪大学吹田キャンパス、吹田
- ⑨ Masaaki Ichinohe, Synthesis, Structure, and Reactivity of Stable Disilyne, *2006 Workshop on Organometallic Chemistry*, December 1-2, 2006, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji
- ⑩ 金城 玲, 一戸雅聡, 関口章, ジシリルの反応性: 安定なジシリルアニオンラジカル種の合成と構造、第 53 回有機金属化学討論会、2006 年 9 月 28-30 日、大阪市立大学、大阪

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一戸 雅聡 (ICHINOHE MASAOKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号: 90271858

(3) 連携研究者

関口 章 (SEKIGUCHI AKIRA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号: 90143164

(4) 研究協力者

金城 玲 (KINJO REI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・大学院学生

井腰 剛生 (IKOSHI MASAO)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・大学院学生

砂子 真由美 (SUNAKO MAYUMI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・大学院学生

竹内 勝彦 (TAKEUCHI KATSUHIKO)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・大学院学生

山口 虎彦 (YAMAGUCHI TORAHIKO)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准研究員