

令和元年6月11日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102005

研究課題名(和文)革新的合成手法を駆使した自在開殻 造形

研究課題名(英文) pi-System Figuration for Open-shell Molecular Systems: Developments of Their Synthetic Methods and Functions

研究代表者

鈴木 修一 (SUZUKI, SHUICHI)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：80433291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,900,000円

研究成果の概要(和文)：開殻構造を有する分子群(開殻piシステム)に注目が集まり、それらの電子・磁気機能性に関する研究が行われている。本研究では、それら開殻piシステムを迅速かつ自在に合成する手法である「開殻pi造形」の確立し、新規開殻piシステムの合成を目指した。その結果、ニトロニルニトロキシド(NN)を直接連結した金属錯体の迅速な調製法を開発した。次に、合成したNN直接連結金属錯体を鍵として、カップリング反応によるNN置換pi電子系分子の合成法を開発した。本手法により、従来法では不可能であった開殻pi電子系分子の短段階合成を可能にした。さらに以上の手法を用いて、各種マルチラジカルpiシステムを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来法では全く手にすることが出来なかった新規開殻pi電子系分子が迅速かつ効率的に合成する手法を見出した。また、本法を利用して合成したスピン源を複数もつ誘導体の詳細を解析することにより、スピン構造の新しい制御法を見出した。これらの研究成果により、今後のスピンを利用するテクノロジーへの基礎的な知見を蓄積した。

研究成果の概要(英文)：Nitronyl nitroxides (NN-Rs) and their related radicals have been especially utilized for organic spin sources and their unique spin-related properties have been investigated in view of purely organic ferromagnets, hybrid ferrimagnets, and negative magnetoresistance. NN-Rs are generally prepared via the condensation reactions of a corresponding hydroxyamine with various aldehydes and subsequent oxidation with a stoichiometric amount of oxidant. For the developments of the synthetic strategies for NN-Rs, we have focused on radical-metalloid NN-M systems. We have succeeded in the rapid preparation method of these NN-M. These are found to be stable even under air and could be easily handled. We have also found that that NN-Au, Cu, and Zn can be utilized as reagents of introduction to p-electronic systems via cross coupling reactions. The utility of the present method was demonstrated by the direct synthesis of NN-Rs which could not be prepared via typical condensation-oxidation methods.

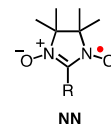
研究分野：物性有機化学

キーワード：開殻 造形 高スピン分子 電子ドナー 酸化還元特性 ラジカル金属錯体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

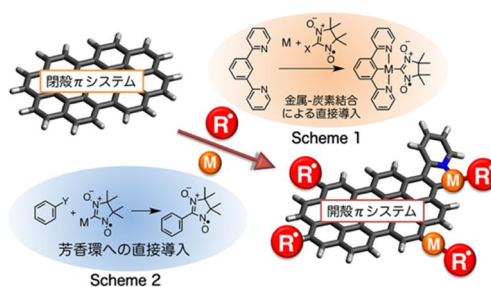
1. 研究開始当初の背景

これまで、電子系分子が有する分子設計性、フレキシブル性、加工性が注目され、それらを用いた分子エレクトロニクスの実用化に向けた学際的な研究が盛んに行われている。最近では、開殻構造を有する分子群(開殻システム)にも注目が集まり、電子スピンを利用した分子磁石、スピンコンピューティングに関する基礎研究、酸化還元特性を利用したラジカル電池や光伝導性、電子スピンと酸化還元能の複合物性を利用する負性磁気抵抗物質の創成等の電子系の新電子・磁気機能性(Intrinsic-機能)に関する研究が行われている。開殻電子系のさらなる発展と新しい機能性の探求には、これまでほとんど開発されていない直接的かつ迅速な開殻システムの構築法の展開が必要不可欠である。これまでに申請者は従来にはない空気中でも取り扱い可能で大きな交換相互作用をもつ基底多重項分子、酸化還元による開殻分子の構造変化に伴うスピン状態変換制御に関する研究を行い、開殻電子系の新機能に関する知見を蓄積してきた。これらの研究の過程で代表的な安定開殻ユニットであるニトロニルニトロキシド(NN)を開殻システムへ直接導入する方法を見出し、以下に示す本研究「開殻造形」を着想するに至った。



2. 研究の目的

開殻分子を効率的に合成する手法は関連領域における大きな課題の一つである。本研究では、以下に示す新規開殻システムを迅速かつ自在に具現化する技術「開殻造形」として、1) 開殻ユニット直接連結型金属錯体による開殻造形(右図, Scheme 1)、2) 芳香環への開殻ユニット直接導入法による開殻造形(右図, Scheme 2)、を洗練させる。1) と 2) の

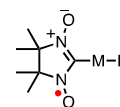


研究と同時に、3) 開殻造形を用いたマルチラジカルシステムの創製を検討する。さらに、本研究過程で明らかになった知見を利用して、4) 新奇な電子構造を有するラジカルイオンの創製とそれらの機能開拓を展開する。

3. 研究の方法

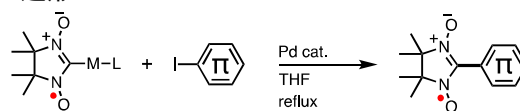
1) 開殻ユニット直接連結型金属錯体による開殻造形

Scheme 1 に示した導入法を利用して開殻ユニットとして NN を用いた各種金属錯体型開殻システム(右図)の合成を検討する。また、それらの酸化還元特性等の Intrinsic-機能を明らかにする。



2) 芳香環への開殻ユニット直接導入法による開殻造形

NN 置換アリール誘導体は化合物の安定性から多くの研究が検討され、強磁性相転移をもつ化合物や負性磁気抵抗を示す化合物等のスピニングづく特異な Intrinsic-機能が報告されてきた。一般的にこれらの NN 置換アリール誘導体は芳香族アルデヒドから数段階を経て合成される。一方で高い電子ドナー性やアクセプター性をもつ芳香族アルデヒドを用いた場合、目的物の収率が低いことや、反応が進行せず目的物が得られないことが知られている。本研究では、Scheme 2 および上図に示したハロゲン化アリール誘導体に NN を直接導入させる合成手法を展開する。



3) 開殻造形を利用するマルチラジカルシステムの創製

3) 開殻造形を利用するマルチラジカルシステムの創製

1) および 2) で開発する造形手法を組み合わせることで、複数の開殻ユニットを有するマルチラジカルシステムの迅速合成を実現する。

4) 新奇な電子構造を有するラジカルイオンの創製とそれらの機能開拓

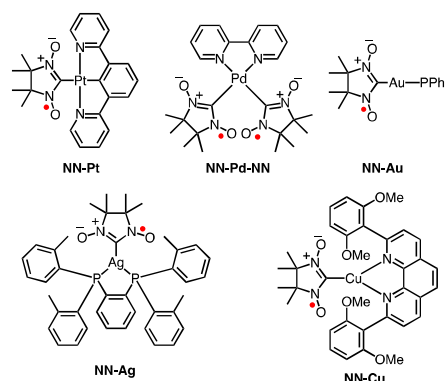
本研究者が対象としている電子系は低い酸化電位をもつことから一電子酸化させることで容易にラジカルカチオンを生成できる。そこで、それらの開殻システムを用いて、電子・磁気機能(Intrinsic-)の検討、スピン・構造・酸化還元特性の利用による動的(Dynamic-)・機械的(Elastic-)機能の探求を領域内外の研究者らと共同で、上述の開殻造形法の開拓と同時に実施する。

4. 研究成果

1) 開殻ユニット直接連結型金属錯体による開殻 造形

申請者が開発した NN 直結型金属錯体の短時間・高効率合成法を展開し、様々な開殻 システムを足場とした誘導体の合成を検討した。

申請者が本研究を着手し始めた当初では、NN の酸素原子を介して配位した金属錯体の報告は多数あったことに対して、NN の C2 位を介した NN 直結型金属錯体は水銀(II)錯体の合成法と構造が知られているのみで、他の金属種を用いた錯体の合成法や NN 直結型金属錯体の物性は未解明であった。まず、本研究者は白金(II)錯体 NN-Pt の合成に成功し、空気中でも高い安定性をもつことを明らかにした (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17866)。

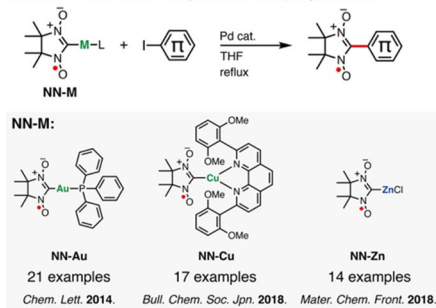


この手法を改良することで、本研究期間でパラジウム(II)、金(I)、銀(I)、銅(I) の NN 直結金属体 (NN-Pd-NN, NN-Au, NN-Ag, NN-Cu) の合成に成功した (発表論文 7,9,14,16,20,21)。特に金(I) イオン種とアリールホスフィン (PAr₃) を用いることで、NN-Au-PAr₃ をワンポットで調製する方法を見出した。本研究領域の研究者の開発するアリールホスフィンを用いた本法による共同研究を実施し、一定の成果を得た (A01 山村との共同研究での発表論文 14、他継続中)。合成した各種金属錯体の基礎物性を検討したところ、NN 直結型金属錯体の NN 部の酸化電位が一般的な NN 誘導体と比較して異常に低い (酸化されやすい) こと、また、酸化電位は主として導入する金属種に依存することが観測された (発表論文 9,14)。各種検討の結果、金属種に依存して NN 部のアニオン性が変化することが分かった。

2) 芳香環への開殻ユニット直接導入法による開殻 造形

従来の NN 誘導体合成ではホルミル体が必要であり、また、特異な電子構造をもつアルデヒドでは極端に低収率であることが知られている。本研究者はハロゲン化電子系に対して NN 部をカップリング反応により導入する方法を考案した。実際には、1) で開発した NN 直結型金属錯体の中で金(I)錯体や銅(I)錯体を用いることで様々な 電子系へ直接 NN 部を高い収率で導入することに成功した (発表論文 2,5,6,7,12,21)。さらに、系中で発生させた NN 配位亜鉛(II)錯体を用いても効率的に反応が進行することが分かった (発表論文 8)。本直接導入法は、1) 従来法では達成不可能な開殻種の迅速合成、2) 下述するジラジカル合成において強磁性的なスピントポロジーの構築、を実現できるという観点から強力な開殻種開発ツールになり得る。実際に、本領域内および領域外の研究者との共同研究により、多くの NN 導入 電子系の合成に成功した。

Introduction of the NN moiety via cross coupling reactions



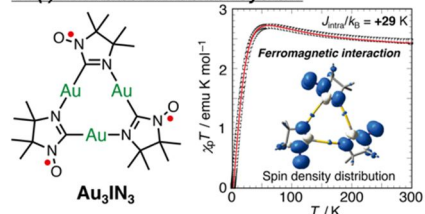
3) 開殻 造形を利用するマルチラジカル システムの創製

上述した 1) と 2) により複数の開殻ユニットを導入したマルチラジカル システムを開発した。分子内に複数の開殻ユニットが存在する化合物ではそれらの安定性および分子内におけるスピン間相互作用の制御法が注目される。本研究において開発されたマルチラジカル システムは空気中でも高い安定性を示したことから、種々の基礎的知見を蓄積でき、また、本領域内および領域外の研究者との共同研究につながった (発表論文 2,5,16,20,21、他継続中)。

3-1) 複数の開殻ユニットが直接連結した金属錯体によるマルチラジカル システム

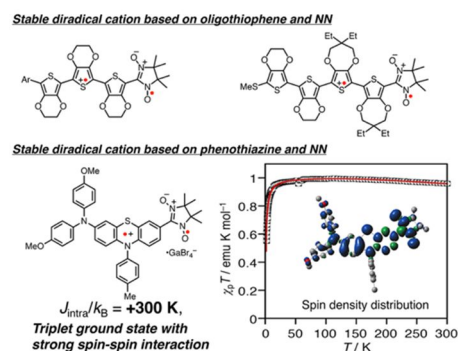
複数の有機スピン源が金属イオンを介して直接連結されている分子システムを開発し、それらの磁氣的相互作用を見積もった (発表論文 16,20)。例えば、イミノニトロキシド (IN) から構成される三核金トリラジカル錯体 Au₃IN₃ の合成に成功した。磁化率測定の結果、Au₃IN₃ は分子内における IN 間のスピン間相互作用は強磁性をもつ基底四重項種であることが分かった (発表論文 16)。

Au(I)-trinuclear triradical system



3-2) 有機マルチラジカル システムの迅速合成

高い電子ドナー性をもつ 電子系は酸化されることで安定なラジカルイオン種を発生させることが可能である。このラジカルイオンに対して NN 部を導入することでマルチラジカル システムとなり得るが、実際には従来法によるホルミル体からの NN 部構築が非常に難しい。この点に関して、本研究者らが開発した NN 部を導入するカップリング反応は前者の要件をほぼ確実にクリアし、種々の NN 置換電子ドナー性化合物の合成に成功した。調製した電子ドナー性化合物を酸化することで種々の NN 置換ラジカルカチオンが得られた (発表論文 2,5,6,8)。

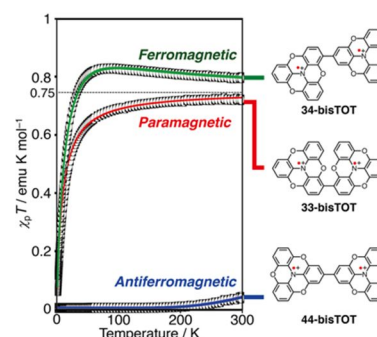


4) 新奇な電子構造や機能を有するラジカルイオンの創製とそれらの機能開拓

本研究を進める過程において、いくつか新奇な電子構造や機能を有するラジカルイオンの創製に成功した。

4-1) トリオキシトリフェニルアミンラジカルカチオン二量体の磁気特性

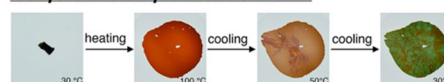
トリオキシトリフェニルアミン (TOT) は研究者らのグループにより開発された高い電子ドナー性をもつトリフェニルアミンであり、パラ位に置換基がなくてもそのラジカルカチオン状態が単結晶として初めて単離された誘導体である。これまで、この TOT 骨格形成には市販化合物より十数段階を要していたが、最近 5 段階程度で構築できる新手法を開発した。本手法を展開することで、44-bisTOT、33-bisTOT、34-bisTOT のジラジカルカチオン種を合成・単離し、それらの磁気・電子物性を調査した (発表論文 11)。磁化率測定から、それぞれのスピン間には大きな反強磁性的、小さな反強磁性的、比較的大きな強磁性的相互作用が働いていることが分かった。



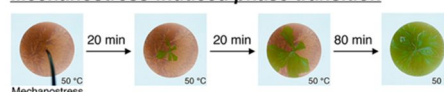
4-2) 液状化フェノチアジンラジカルカチオンの特異な相転移挙動

N-ベンチルフェノチアジンラジカルカチオンに関して、融解により大幅にスピン情報と色の変化し、さらに、融解後に凝固する際に二段階でスピン情報と色の変化する前例のない Dynamic- 機能を示すことを見出した (発表論文 1)。また、この相転移挙動は弱い力学的刺激でも起こる。最近では、Elastic- 機能と考えられるような現象も見出しつつある (現在検討中)。

Temperature-dependent behavior



Mechanostress-induced phase transition



5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (関連性の高い 21 件の査読付き論文)

1. **Suzuki, S.**; Maya, R.; Uchida, Y.; Naota, T. "Strategy for Stimuli-Induced Spin Control Using a Liquescent Radical Cation" *ACS Omega* **2019**, in press (DOI: 10.1021/acsomega.9b00982). (Open Access)
2. Tahara, T.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sugisaki, K.; Sato, K.; Takui, T.; Miyake, Y.; Hosokoshi, Y.; Nojiri, H.; Okada, K. "Triplet Diradical Cation Salts Consisting of Phenothiazine Radical Cation and Nitronyl Nitroxide" *Chem. -Eur. J.* **2019**, *25*, 7201-7209.
3. Tsujimoto, H.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. "Synthesis and Magnetic Properties of (Pyrrolidin-1-oxyl)-(Nitronyl Nitroxide)/(Iminonitroxide)-Dyads" *Chem. -Asian J.* **2019**, *14*, 1801-1806.
4. Sato, C.; Suzuki, S.; Okada, K.; Kozaki, M. "Preparation and Properties of a Polycyclic *p*-Quinodimethane with Two Oxygen Bridges and its Radical Cation in Comparison with the Isomeric *o*-Quinodimethane" *Chem. -Asian J.* **2018**, *13*, 3729-3736.

5. Nishinaga, T.; Kanzaki, Y.; Shiomi, D.; Matsuda, K.; Suzuki, S.; Okada, K. "Radical Cation π -Dimers of Conjugated Oligomers as Molecular Wires: An Analysis Based on Nitronyl Nitroxide Spin Labels" *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 11717–11728.
6. Tahara, T.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Nishinaga, T.; Okada, K. "Chemical Stability of the 5-Mesityl-5'-(nitronyl nitroxide)-2,2':5',2''-ter(3,4-ethylenedioxythiophene) Radical Cation" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1193–1195.
7. Yamada, K.; Zhang, X.; Tanimoto, R.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Okada, K. "Radical Metalloids with *N*-Heterocyclic Carbene and Phenanthroline Ligands: Synthesis, Properties, and Cross-Coupling Reaction of [(Nitronyl Nitroxide)-2-ido]metal Complexes with Aryl Halides" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1150–1157.
8. **Suzuki, S.**; Nakamura, F.; Naota, T. "A direct Synthetic Method for (Nitronyl Nitroxide)-substituted π -Electronic Compounds by Palladium-catalyzed Cross-Coupling Reaction with a Zinc Complex" *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 591–596.
9. Tanimoto, R.; Yamada, K.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Okada, K. "Group 11 Metal Complexes Coordinated by (Nitronyl Nitroxide)-2-ide Radical Anion: Facile Oxidation of Stable Radicals Controlled by Metal-Carbon Bonds in Radical-Metalloid" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1198–1203.
10. Karimata A.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Okada, K. "Stereoelectronic control of oxidation potentials of 3,7-bis(diarylamino)phenothiazines" *RSC Adv.* **2017**, *7*, 56144–56152. (Open Access)
11. **Suzuki, S.**; Tanaka, N.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. "Synthesis and Magnetic Properties of Trioxotriphenylamine Dimers in their Di(radical cationic) States" *Chem. –Eur. J.* **2017**, *23*, 16014–16025.
12. Okada, K.; Haraguchi, M.; Tretyakov, E.; Gritsan, N.; Romanenko, G.; Gorbunov, D.; Bogomyakov, A.; Maryunina, K.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nishihara, S.; Inoue, K. "(Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and -bis(iminonitroxide) and Their Copper Complexes" *Chem. –Asian J.* **2017**, *12*, 2929–2941.
13. Iwanaga, T.; Yamauchi, T.; Toyota, S.; **Suzuki, S.**; Okada, K. "Oxidation State-Dependent Intramolecular Electronic Interaction of Carbazole-Based Azacyclophanes with 9,10-Anthrylene Units" *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10699–10703.
14. **Suzuki, S.**; Kira, S.; Kozaki, M.; Yamamura, M.; Hasegawa T.; Nabeshima, T.; Okada, K. "Efficient synthetic method for organometallic radicals: Structures and properties of gold(I)–(nitronyl nitroxide)-2-ide complexes" *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2653–2659.
15. Tretyakov, E.; Okada, K.; **Suzuki, S.**; Baumgarten, M.; Romanenko, G.; Bogomyakov, A.; Ovcharenko, V. "Synthesis, Structure and Properties of Nitronyl Nitroxide Diradicals with Fused-thiophene Couplers" *J. Phys. Org. Chem.* **2016**, *29*, 725–734.
16. **Suzuki, S.**; Wada, T.; Tanimoto, R.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sugisaki, K.; Sato, K.; Takui, T.; Miyake, Y.; Hosokoshi, Y.; Okada, K. "Cyclic Triradicals Composed of Iminonitroxide–Gold(I) with Intramolecular Ferromagnetic Interactions" *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 10791–10794.
17. Sato, C.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Okada, K. "2,11-Dibromo-13,14-dimesityl-5,8-dioxapentaphene: A Stable and Twisted Polycyclic System Containing the *o*-Quinodimethane Skeleton" *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1052–1055.
18. Yoshida, K.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Okada, K. "*N,N'*-Diphenylbenzothiazinophenothiazine Dication: Singlet Ground State Species" *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 203–205.
19. Nakamura, R.; Shigeta, Y.; Okuno, K.; Hasegawa, M.; Fukushima, M.; **Suzuki, S.**; Kozaki, M.; Okada, K.; Nakano, M. "Substitution Effects on Optical Properties of Iminonitroxide-substituted Iminonitroxide Diradical" *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 267–273.
20. **Suzuki, S.**; Yokoi, H.; Kozaki, M.; Kanzaki, Y.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. "Synthesis and Properties of a Bis[(Nitronyl Nitroxide)-2-ide Radical Anion]–Palladium Complex" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4740–4744.
21. 鈴木修一・小峯正敏・岡田 恵次 "ニトロニルニトロキシドラジカルを基盤とした開殻 造形" *有機合成化学協会誌*, **2017**, *75*, 955–964.

[学会発表] (全発表件数計 172 件のうち、関連する招待講演のみを挙げた)

1. **Suzuki, S.** "Recent Progress of Nitronyl Nitroxide and Related Open-shell Molecules" Symposium on "Diverse Facets of Chemistry II", Osaka, Japan, June, 14–15, 2018. (Invited Lecture)
2. **Suzuki, S.** "Properties and Reactivities of (Nitronyl Nitroxide)-Substituted Metal Complexes" 2nd Joint Symposium on Materials Research -Diverse Aspects of Future Chemistry-, Osaka, Japan, December, 3–4, 2018. (Invited Lecture)
3. 鈴木修一 "固液相転移を示すイオン性開殻種の独特な色調変化" 第 39 回光化学若手の会, 高島・滋賀, 2018 年 6 月 15–17 日. (招待講演)
4. 鈴木修一 "固液相転移を利用するイオン種集積体の機能開拓" 2018 構造有機化学研究会, 滋賀県立大学・滋賀, 2018 年 9 月 21–22 日. (招待講演)

5. **Suzuki, S.;** Tanaka, N.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. “Synthesis and Properties of Trioxyltriphenylamine Dimers” π -System Figuration German-Japanese Workshop Heidelberg, Heidelberg, Germany, November, 13–14, 2017. (Invited Lecture)
6. **鈴木修一** “開殻 造形：新奇合成法とスピン制御法” 京都大学大学院分子工学専攻 第 276 回分子工学コロキウム, 京都大学・京都, 2017 年 12 月 18 日. (招待講演)
7. **鈴木修一** “スピン制御型光電荷分離を目指した分子システムの設計と合成” 2017 年電気化学秋季大会, 長崎大学・長崎, 2017 年 9 月 10–11 日. (招待講演)
8. **鈴木修一** “ニトロニルニトロキシドを基盤とした開殻性有機金属種の合成と性質” 第 5 回有機化学若手シンポジウム, 慶応大学・神奈川, 2017 年 4 月 22 日. (招待講演)
9. **鈴木修一** “特異な開殻 電子系の合成戦略とスピン制御に関する研究” 群馬大学大学院理工学府 学府セミナー, 群馬大学・群馬, 2016 年 12 月 8 日. (招待講演)
10. **Suzuki, S.;** Kozaki, M.; Okada, K.; Naota, T. “PROPERTIES OF TRIRADICAL GOLD(I) COMPLEX BASED ON IMINONITROXIDE RADICAL ANIONS AND ITS ASSEMBLY” The 20th Osaka City University (OCU) International Conference on Molecular Spins and Quantum Technology, Osaka, Japan, August 31–September 3, 2016. (Invited Lecture)
11. **鈴木修一** “ニトロニルニトロキシド直結型金属錯体の合成と性質” 構造有機化学若手研究者ミニシンポジウム 2015, 九州大学・福岡, 2015 年 8/9 月 31–1 日. (招待講演)
12. **鈴木修一** “開殻 電子系分子の自在な合成とスピン制御に関する研究” 第 47 回構造有機化学若手の会 夏の学校, 筑波・茨城, 2015 年 8 月 6–8 日. (招待講演)
13. **Suzuki, S.;** Kozaki, M.; Okada, K. “Synthetic Studies on Open-shell π -Electronic Compounds Based on Nitronyl Nitroxide Radicals” The 18th Osaka City University International Conference, Osaka, Japan, March 9, 2015. (Invited Lecture)
14. **Suzuki, S.;** Tanimoto, R.; Kozaki, M.; Okada, K. “Cross-Coupling Reaction of (Nitronyl Nitroxide-2-ido)(Triphenylphosphino)Gold(I) with Aryl Halides” The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Kazan, Russia, September 29–October 2, 2014. (Invited Lecture)

[図書]

1. “Magnetic Properties of Multiradicals Based on Triarylamine Radical Cations” **Suzuki, S.;** Okada, K. *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, Ed. by Nishinaga, T. Wiley, 2015, pp 269–287.
2. “Recent Progress of Stable High Spin Molecules Based on Nitroxide Radical Moieties” **Suzuki, S.** *Chemical Science of π -Electron Systems*, Eds. by Akasaka, T.; Osuka, A.; Fukuzumi, S.; Kandori, H.; Aso, Y. Springer, 2015, pp 323–335.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 修一 (SUZUKI SHUICHI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師 (H27/9 まで)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授 (H27/10 以降)

研究者番号: 80433291

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。