

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：13201
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2017～2019
 課題番号：17K08207
 研究課題名(和文) オートタンDEM触媒作用による新規多成分集約型1,4-ジヒドロピリジン構築法の開発

 研究課題名(英文) Development of novel multi-component synthesis of 1,4-dihydropyridines by auto-tandem catalysis

 研究代表者
 杉本 健士 (Sugimoto, Kenji)

 富山大学・学術研究部薬学・和漢系・准教授

 研究者番号：60400264
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：含窒素複素環構造は多岐に渡る生物活性化合物の作用の中樞を担うことが知られ、その作用の制御には複素環上の置換基の適切な配置が重要である。そこで、金錯体のオートタンDEM触媒作用により、置換基の導入位置を高度に制御した一般性の高い新規多成分集約型含窒素複素環構築法を確立すべく研究を進めてきた。

その結果、金錯体のオートタンDEM触媒作用によるジヒドロピラゾールのワンポット構築法および1,4-ジヒドロピリジンのワンポット構築法を確立することができた。現在、より酸化段階の高い多置換ピリジン誘導体の構築が可能となることを期待し、新たにオキシム誘導体を基質とする検討が進行中である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに報告例の少ないアザエニンメタセシスが金触媒によって収率良く進行する条件を見いだすことができ、生じた1-アザブタジエンが同一の金触媒によって更なる変換を受けて、ジヒドロピラゾール、ジヒドロピリジンを生成するという新たな分子変換法を確立することができた。学術的な新知見であるとともに、同一触媒を一つの反応容器中で複数の変換に利用するという高効率的手法を確立することで、医薬品等の高機能化合物の簡便提供法への展開など高い社会還元性が期待される。

研究成果の概要(英文)：As an extension of our previous report on the azomethine ylide formation from glycine iminoesters and acetylenes, we attempted a construction of azomethine imines from aryl carbazates and acetylenes; however, we unexpectedly found a novel gold auto-tandem catalysis including aza-ene metathesis, hydroamination of resultant 1-azabutadiene, and 6p-electrocyclization to form multi-substituted dihydropyrazoles. Furthermore, we revealed such aza-ene metathesis was also induced from aryl imines to afford highly substituted 1,4-dihydropyridines through 1-azabutadienes by gold auto-tandem catalysis including aza-ene metathesis followed by [4+2]-cycloaddition with the other acetylenes. Until now, we attempted a construction of substituted pyridines from oximes by our catalysis and could observe a similar aza-ene metathesis to form the desired azabutadienes. Further transformation of the N-alkoxy-1-azabutadienes is now in progress.

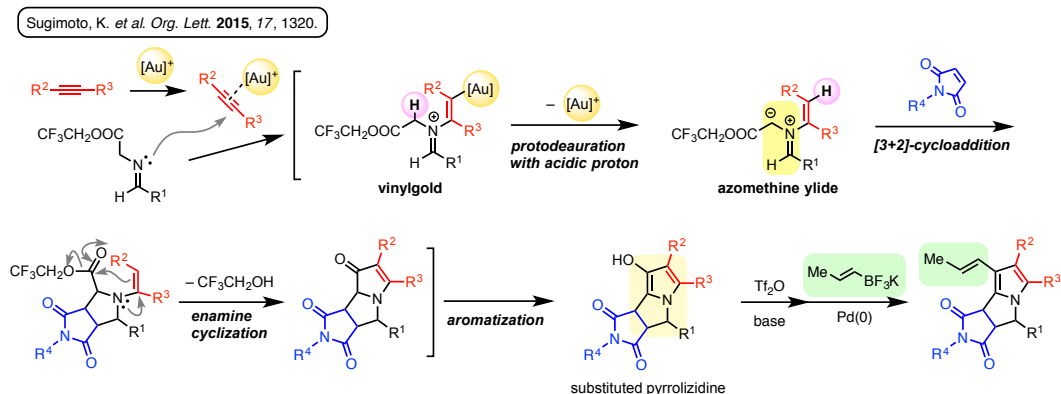
研究分野：有機合成化学

キーワード：ジヒドロピラゾール ジヒドロピリジン アザブタジエン カチオン性金触媒 オートタンDEM触媒

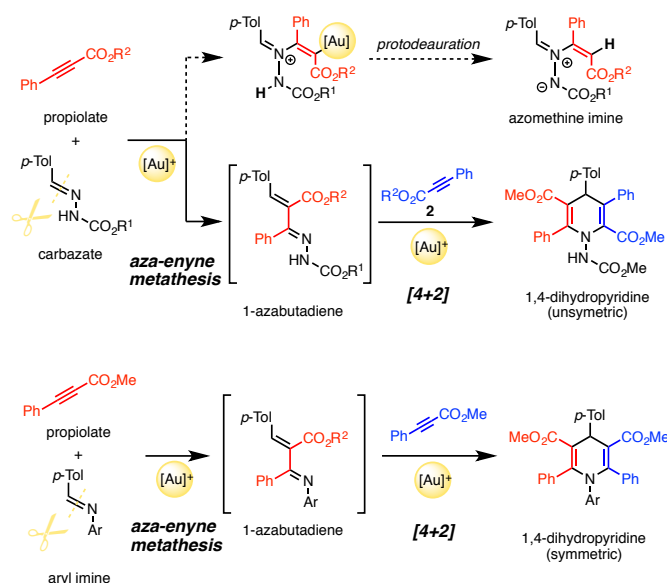
様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は本研究に先立って、以下のように、金触媒を用いてイミノエステルのプロピオレートからアゾメチンイリドを発生させられることを見出し、これの[3+2]-環化付加反応と続くエナミン環化によって、ワンポットにて多置換インドリチジンを構築することに成功していた。



これを発展させる目的で、カルバゼートとプロピオレートに対して金触媒を作用させれば、アゾメチンイミンを発生させられると考え、検討に着手した。その結果、目的とは大きく異なり、アザエニンメタセシスによって 1-アザブタジエンが生じ、これがさらに金触媒存在下でもう一分子のプロピオレートと反応することを見出し、¹H-および ¹³C-NMR から、非対称に置換された 1,4-ジヒドロピリジンが生じていると判断した。また、同様の条件をイミンに適用すると、対称に置換された 1,4-ジヒドロピリジンが生じることもわかった。これらの反応において、金錯体は、反応容器中にて異なる 2 つの反応を触媒するオートタンデム触媒として機能していることが示唆された。研究開始当初、金触媒による類似反応は報告されておらず、新規 1,4-ジヒドロピリジン構築法を発見したと考え、本法を発展させた多置換 1,4-ジヒドロピリジンの精密合成法の確立を目指した。



2. 研究の目的

金錯体のオートタンデム触媒反応による多置換 1,4-ジヒドロピリジンの精密構築法を確立し、さらに反応原料の選択によって置換様式が逆転する理由を解明することおよび得られる 1,4-ジヒドロピリジンの機能性分子としての活用法を提示することを目的とし、研究を開始した。

3. 研究の方法

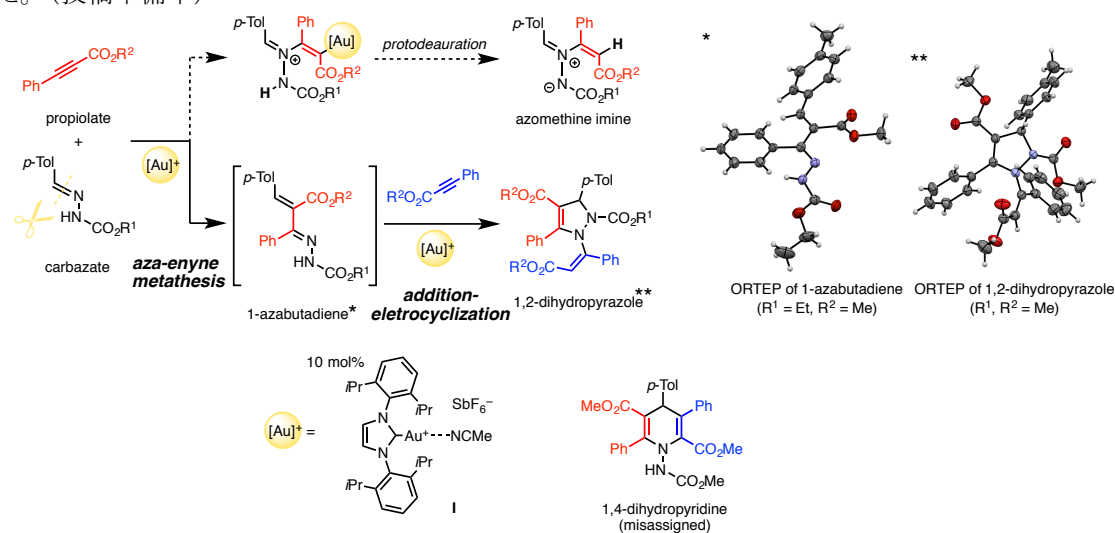
金触媒の反応性を制御する配位子、カウンターイオンの本反応に与える影響について詳細に調査し、1,4-ジヒドロピリジンを収率良く与える条件を探索する。また、得られた条件を種々のカルバゼート、プロピオレートに対して適用して、本反応の汎用性を明らかにする。

さらに、C=Nを有する様々な基質に対する適用を試み、金錯体のオートタンデム触媒反応の適用範囲を明らかとする。

4. 研究成果

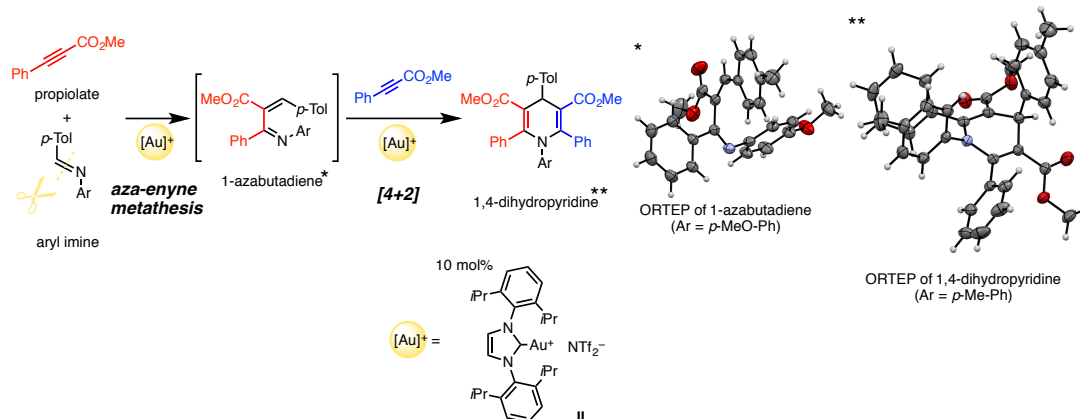
・ジヒドロピラゾール合成

反応条件の検討を進めている最中、生成物が結晶化することを見出したので、単結晶を作成し、その構造をX線結晶構造解析により確認したところ、¹Hおよび¹³C-NMRにて推定した非対称1,4-ジヒドロピリジンではなく、1,2-ジヒドロピラゾールであることが判明した。最適条件を探索した結果、触媒**I**が最も良い結果を与え、THF中40°Cにて10時間程度加熱すると収率良くジヒドロピラゾールが得られることが判明し、最大収率74%、14例の実施例を示すことができた。(投稿準備中)



・1,4-ジヒドロピリジン合成

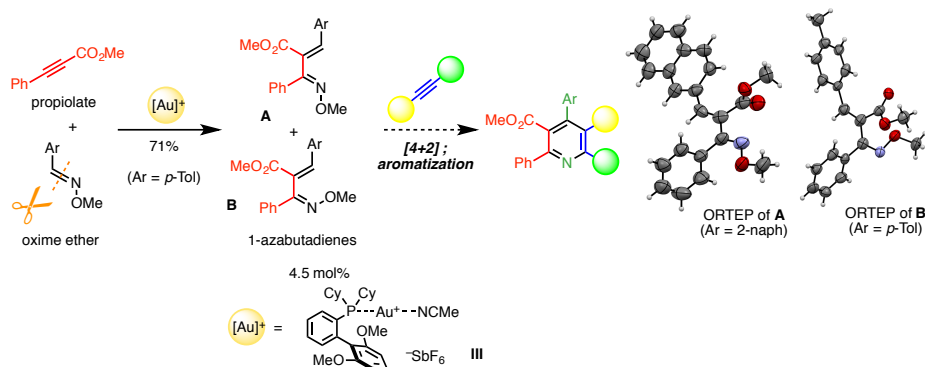
アリールイミンとアセチレン化合物との反応では、同様に1-アザブタジエンが生じたのちにもう一分子のアセチレン化合物との環化付加反応が進行して多置換1,4-ジヒドロピリジンの形成が進行することを見出した。これらについても単結晶を得たのち、X線結晶構造解析により構造を確認した。興味深いことに、1-アザブタジエンの幾何異性は、カルバゼートを基質とした際には全く逆であることが判明した。また、1-アザブタジエン形成と1,4-ジヒドロピリジン形成の異なるメカニズムの二段階いずれにも金触媒が関与しており、オートタンデム触媒反応であることを確認した。触媒としては**II**が最適であり、THF中にて65°Cで24時間程度加熱すると、1,2-ジヒドロピリジンが共生する基質もあるものの、18例の実施例を示すことができる(収率: 63%~quant)。(投稿準備中)



・オキシム誘導体を原料とした検討

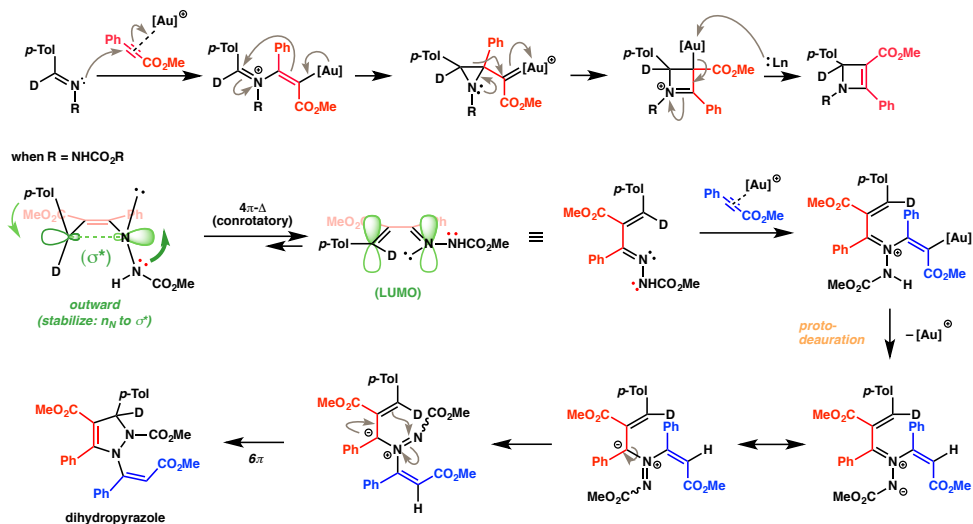
上記反応を基盤として、アセチレン化合物とオキシム誘導体との反応についても検討を進めた。触媒**III**の存在下、無溶媒でオキシムエーテルとプロピオレートとを100°Cにて12時間程度加熱すると、良好な収率で1-アザブタジエンを2種の幾何異性体**A**および**B**として与えることを確認している。これらの構造については、X線単結晶構造解析によって決定した。現在、これが

環化付加と芳香環化を経て、ピリジンを与える最適条件を探索中である。

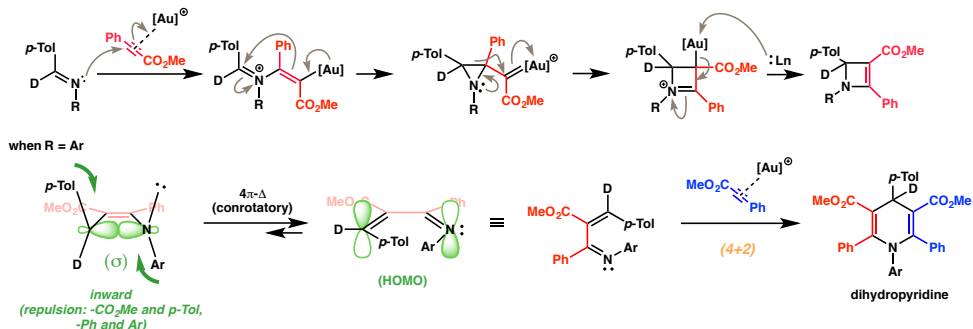


・ 推定反応機構

Z.-X. Yu および S. Shin らの報告 (*JACS* **2012**, *134*, 208–211.) や、S. Kramer および T. Skrydstrup らの報告 (*Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7928–7930.) を参考に、アジリジンを経由し生じるアゼチジンが共通中間体であると推定している。窒素原子上に電子供与性基 ($R = -NHCO_2Me$) を持つカルバゼートを基質とした場合には、開裂する C-N 結合の反結合性軌道の安定化効果が優勢となり、outward 旋回が優先されて 1-アザブタジエンが生成される。その後もう一分子のプロピオレートとの付加反応、アゾメチンイミンの形成、 6π -電子環状反応によってジヒドロピラゾールが生じるものと推定している。D 化した原料を用いた検討において、生成物の想定した位置以外には D 原子が移動していないことも、本反応機構を示唆している。



一方、窒素原子上にアリール基 ($R = Ar$) を持つ場合には、開裂する C-N 結合の窒素原子上の Ar と炭素原子上の p-Tol とが、C-N 結合の開裂開始時にそれぞれ隣接する炭素原子上の置換基 Ph および $-CO_2Me$ との立体反発を避けるように inward 旋回選択性を受けて 1-アザブタジエンを生成したのち、もう一分子とのプロピオレートとの環化付加反応を経てジヒドロピリジン形成するものと考えられる。本反応機構も、D 化した原料を用いた検討結果より支持される。



オキシムエーテルを基質とした場合については、現在も検証中であり、今後明らかとする予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Sugimoto K.; Matsuo N.; Tominaga D.; Matsuya Y.	4. 巻 99
2. 論文標題 Synthetic Studies on Pyrroloindolizidine Skeleton Based on Gold-Catalyzed Hydroamination-Enamine Cyclization-Ring-Closing Metathesis Strategy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(F)56	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Sugimoto K.; Fujiwara H.; Takada A.; Kim D.-G.; Ueda H.; Tokuyama H.	4. 巻 97
2. 論文標題 Synthetic Studies toward Isoschizogamine: Construction of Pentacyclic Core Structure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 1028 ~ 1028
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(T)85	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 松谷裕二、杉本健士	4. 巻 76
2. 論文標題 Brook型転位を鍵段階とした連続的分子変換システムの開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 1281 ~ 1290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 杉本健士	4. 巻 138
2. 論文標題 連続反応を基盤とした含窒素複素環の新規構築法の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 薬学雑誌	6. 最初と最後の頁 1151 ~ 1161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Oguma, Y.; Yamamoto, N.; Sugimoto, K.; Matsuya, Y.	4. 巻 97
2. 論文標題 Stereoselective Synthesis of a Pivotal Chiral Intermediate for Natural Salicylic Macrolides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(T)18	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sugimoto, K.; Matsuya, Y.	4. 巻 58
2. 論文標題 Recent applications of gold-catalyzed cascade reactions in total synthesis of natural product	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 4420-4426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2017.10.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yin, S.; Sugimoto, K.; Nemoto, H.; Matsuya, Y.	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthetic Study towards Construction of Potential Scaffold of Antitumor Agents Andrastins	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 187-199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-16-S(S)2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計34件(うち招待講演 0件/うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Sugimoto, K.; Miura, Y.; Sugita, T.; Kosuge, S.; Tsuge, K.; Matsuya, Y.
2. 発表標題 Novel approach toward de novo syntheses of N-heterocycles triggered by gold(I)-catalyzed aza-enyne metathesis
3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小菅周斗、杉本健士、柘植清志、松谷裕二
2. 発表標題 カチオン性金触媒によるアザエニンメタセシスを経る1-アザブタジエン合成の展開-オキシムエーテル への適用
3. 学会等名 2019年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉本健士、三浦優佳、杉田崇恵、小菅周斗、柘植清志、松谷裕二
2. 発表標題 金触媒によるアザエニンメタセシスを契機とする含窒素複素環新規構築法の開発
3. 学会等名 第45回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉田崇恵、三浦優佳、柘植清志、杉本健士、松谷裕二
2. 発表標題 カチオン性金錯体のオートタンデム触媒作用による多置換ジヒドロピリジン構築法
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小菅周斗、柘植清志、杉本健士、松谷裕二
2. 発表標題 カチオン性金触媒を用いたオキシムエーテル のアザエニンメタセシスによる1-アザブタジエン合成
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sugimoto, K.; Oshiro, M.; Hada, R.; Matsuya, Y.
2. 発表標題 Nazarov Cyclization Induced by 2,2'-Biphenol/B(OH) ₃ Catalyst System
3. 学会等名 第12回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽田竜平、大城美祐、杉本健士、松谷裕二
2. 発表標題 ホウ酸-軸不斉2,2'-ピフェノール触媒による不斉ナザロフ環化反応の開拓
3. 学会等名 2019年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉本健士、大城美祐、羽田竜平、松谷裕二
2. 発表標題 安全安価なホウ酸を活性化剤として利用するナザロフ環化反応の開発
3. 学会等名 日本薬学会北陸支部第131回例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林亜実、高山亜紀、杉本健士、松谷裕二
2. 発表標題 光学活性ジビニルカルピノール等価体を活用した9-hydroxystearic acidの不斉全合成研究
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sugimoto K.; Oshiro M.; Matsuya Y.
2. 発表標題 Biphenol/B(OH) ₃ catalyzed Nazarov cyclization under mild reaction conditions
3. 学会等名 The Third International Symposium on Toyama-Asia-Africa Pharmaceutical Network, Toyama, Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sugimoto K.; Oshiro M.; Matsuya Y.
2. 発表標題 Development of Boronic Acid-catalyzed Nazarov Cyclization
3. 学会等名 XXII International Conference on Organic Synthesis (XXII ICOS), 2018 Sep 16-21, Florence, Italy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yin S.; Koyama A.; Sugimoto K.; Matsuya Y.
2. 発表標題 Synthetic Studies toward Potential Antitumor Andrastin Derivative Based on o-Quinodimethane Chemistry
3. 学会等名 XXII International Conference on Organic Synthesis (XXII ICOS), 2018 Sep 16-21, Florence, Italy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sugimoto K.; Oshiro M.; Matsuya Y.
2. 発表標題 Biphenyl/B(OH) ₃ catalytic system for Nazarov cyclization under mild reaction conditions
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi), 2018 Oct 30-Nov 2, Langkawi, Malaysia (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 呉詩慧、杉本健士、松谷裕二
2. 発表標題 神経疾患治療薬開発を指向したフラン融合四環系化合物の設計と合成
3. 学会等名 第48回複素環化学討論会, 2018 Sep 3-5, 長崎
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本健士、大城美祐、松谷裕二
2. 発表標題 温和な条件下でのナザロフ環化反応を実現する2,2'-ビフェノール-ホウ酸触媒系の開拓
3. 学会等名 平成30年度有機合成化学北陸セミナー, 2018 Sep 13-14, 富山
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小熊義史、杉本健士、松谷裕二
2. 発表標題 天然物CJ-12,950骨格の一般構築法の開発と各種立体異性体合成
3. 学会等名 平成30年度有機合成化学北陸セミナー, 2018 Sep 13-14, 富山
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本健士、大城美祐、松谷裕二
2. 発表標題 温和な条件下でのナザロフ環化反応を実現する2,2'-ビフェノール-ホウ酸触媒系の開拓
3. 学会等名 第44回反応と合成の進歩シンポジウム, 2018 Nov 5-6, 長崎
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本健士、大城美祐、松谷裕二
2. 発表標題 ホウ酸-ピフェノール触媒系による温和なナザロフ環化反応条件の探索
3. 学会等名 第11回有機触媒シンポジウム, 2018 Dec 3-4, 東京
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白土美咲、杉本健士、松谷裕二
2. 発表標題 金触媒を用いたインアミドの二重環化反応による新規ピロロイソキノリン骨格構築法の開発
3. 学会等名 日本薬学会第139年会, 2019 Mar 20-23
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yin, S.; Li, Q.; Kohyama, A.; Sugimoto, K.; Matsuya, Y.
2. 発表標題 Exploration of New Anticancer Chemotherapeutic Agents Based on Antitumor Natural Product Andrastins
3. 学会等名 The 10th Joint Meeting on Medicinal Chemistry, 2017 June 25-28, Croatia (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Miura, Y.; Sugimoto, K.; Tsuge, K.; Matsuya, Y.
2. 発表標題 Development of a One-Pot 1,4-Dihydropyridine Synthesis by Auto-Tandem Catalysis of Cationic Gold Complex
3. 学会等名 18th Tetrahedron Symposium-Asia Edition, 2017 July 24-26, Melbourne, Australia (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Sakai, H.; Kohyama, A.; Sugimoto, K.; Matsuya, Y.
2. 発表標題 Synthetic Studies on a Novel Natural AchE Inhibitor via an Asymmetric Desymmetrization of Divinylcarbinol
3. 学会等名 18th Tetrahedron Symposium-Asia Edition, 2017 July 24-26, Melbourne, Australia (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Sugimoto, K.; Matsuo, N.; Matsuya, Y.
2. 発表標題 Development of Novel Synthetic Method for a Construction of Pyrroloindolizidines
3. 学会等名 18th Tetrahedron Symposium-Asia Edition, 2017 July 24-26, Melbourne, Australia (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Murata, Y.; Yajima, H.; Sugimoto, K.; Tohda, C.; Matsuya, Y.
2. 発表標題 Design and syntheses of Denosomin-Vitamin D3 hybrid having novel anti-Alzheimer's disease effect
3. 学会等名 The Second International Symposium on Toyama-Asia-Africa Pharmaceutical Network, 2017 Sep 25-26, Shandong, China (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tanabe, K.; Mizuno, S.; Sugimoto, K.; Matsuya, Y.
2. 発表標題 Development of Novel Synthetic Method for Substituted Quinolizidines from Alkynylamides Bearing an Allylic Silyl Group
3. 学会等名 The Second International Symposium on Toyama-Asia-Africa Pharmaceutical Network, 2017 Sep 25-26, Shandong, China (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉本健士, 三浦優佳, 柘植清志, 松谷裕二
2. 発表標題 カチオン性金錯体のオートタンデム触媒作用を利用する新規1,4-ジヒドロピリジン構築法の開発
3. 学会等名 第15回次世代を担う有機化学シンポジウム, 2017 May 26-27, 東京
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小熊義史, 山岸匠, 杉本健士, 松谷裕二
2. 発表標題 マクロライド天然物CJ-12,950の不斉全合成研究
3. 学会等名 創業懇話会2017, 2017 July 6-7, 加賀
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田邊康介, 水野翔太, 杉本健士, 松谷裕二
2. 発表標題 金触媒を用いたアルキニルアミドの環化異性化と細見-櫻井反応を利用した多置換キノリジン構築法の開発
3. 学会等名 創業懇話会2017, 2017 July 6-7, 加賀
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松尾菜摘, 杉本健士, 松谷裕二
2. 発表標題 ピロロインドリジン骨格の短工程構築法の開発
3. 学会等名 平成29年度有機合成化学北陸セミナー, 2017 Oct 6-7, 福井
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小熊義史, 山岸匠, 杉本健士, 松谷裕二
2. 発表標題 構造解明及び構造活性相関研究を指向した CJ-12,950 の不斉全合成研究
3. 学会等名 第47回複素環化学討論会, 2017 Oct 26-28, 高知
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 村田賢信, 矢島久成, 杉本健士, 東田千尋, 松谷裕二
2. 発表標題 新規抗アルツハイマー症作用を示す Denosomin-Vitamin D3ハイブリットの設計と合成
3. 学会等名 第43回反応と合成の進歩シンポジウム, 2017 Nov 6-7, 富山
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉本健士, 三浦優佳, 柘植清志, 松谷裕二
2. 発表標題 カチオン性金錯体のオートタンデム触媒作用によるワンポット-ジヒドロピラゾール/1,4-ジヒドロピリジン構築法の開発
3. 学会等名 第112回有機合成シンポジウム, 2017 Dec 5-6, 東京
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉本健士, 坂井晴香, 高山亜紀, 松谷裕二
2. 発表標題 ジビニルカルピノールの不斉エポキシ化を利用した天然アセチルコリンエステラーゼ阻害活性物質の全合成と構造決定
3. 学会等名 日本薬学会北陸支部第129回例会, 2017 Nov 26, 金沢
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小熊義史、三浦優佳、杉本健士、松谷裕二
2. 発表標題 マクロライド天然物(+)-CJ-12,950立体異性体の網羅的合成研究
3. 学会等名 日本薬学会第138年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Sugimoto K.; Matsuya Y.	4. 発行年 2018年
2. 出版社 John Wiley & Sons	5. 総ページ数 5
3. 書名 e-Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (Acetic acid, 2-[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl]-2-oxo, phenyl methyl ester)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

富山大学薬学部 / 大学院医学薬学研究部 薬品製造学研究室 http://www.pha.u-toyama.ac.jp/mediche2/seizou_jp/Home.html 富山大学 研究者総覧 杉本健士 http://evaweb.u-toyama.ac.jp/html/418_ja.html 富山大学薬学部 / 大学院医学薬学研究部 薬品製造学研究室 http://www.pha.u-toyama.ac.jp/mediche2/seizou_jp/Home.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考