

令和 3 年 6 月 19 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05215

研究課題名(和文) デザインされた有機触媒による環境適合的かつ簡便な精密重合機能性ポリマーの合成

研究課題名(英文) Synthesis of precision functional polymers by environmentally benign and facile method using designed organocatalysts

研究代表者

高木 幸治 (Takagi, Koji)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60303690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：まず、量子化学計算を活用し、室温でイソブチルビニルエーテルを制御カチオン重合できる非イオン性多座配位ハロゲン結合有機触媒を開発した。イオン性有機触媒がパラメトキシスチレンや無置換スチレンの重合に有効であることも示した。次に、イオン性ハロゲン結合有機触媒によるアルコキシアレンのカチオン重合により、炭素-炭素二重結合を定量的に残したポリマーが得られることを明らかにした。最後に、カチオン性カルコゲン結合触媒が水存在下でもルイス酸性を示し、安定に取り扱える開始剤を用いたパラメトキシスチレンのカチオン重合が進行することを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリマーに残存する金属不純物が着色や分解、機能性や性能の経時劣化を招くことが指摘されているため、金属触媒に頼らないメタルフリー精密重合への期待が高まっている。また、環境に適合した水などの溶媒を用いる機能性ポリマー合成も化学産業の持続的発展のための重要課題である。本研究は、さまざまな有機触媒を用いて、簡便な方法(室温、水存在下)で精密重合ポリマーが合成可能であることを明らかにしたものである。今後、電子材料や生体材料などのスペシャリティーポリマー合成への応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：By utilizing the quantum chemical calculation, non-ionic and multidentate halogen bonding organocatalysts applicable for the controlled cationic polymerization of IBVE at room temperature were developed. We have also found that pMOS and St can be polymerized using ionic organocatalysts. Subsequently, the cationic polymerization of alkoxyallene monomer was investigated by using ionic halogen bonding organocatalysts to obtain a polymer with remaining the C=C double bond quantitatively. Finally, we have found that cationic chalcogen bonding organocatalysts exhibit a Lewis acidity in the presence of water and succeeded in the cationic polymerization of pMOS by using stable and easy-to-handle initiators.

研究分野：高分子合成

キーワード：有機触媒 メタルフリー カチオン重合 精密重合

1. 研究開始当初の背景

【有機触媒による重合】

開発当初の精密カチオン重合系は、ヨウ化水素を開始剤、ヨウ素を活性化剤とするものであった [1]。しかし、活性化剤であるヨウ素自身が望まない重合反応を誘発し、分子量分布が広いポリマーを与えることが問題であった。そこで、ヨウ素に代わる活性化剤が探索され、ハロゲン化亜鉛を初めとする金属ルイス酸を触媒として用いれば、より分子量分布が狭いポリマーが得られることが分かった。これを契機に、金属触媒をデザインすることで、立体規則性ポリマーの合成 [2]、超高速なカチオン重合 [3] などが相次いで報告されている。一方、ポリマー中に残存する金属不純物がポリマーの着色や分解、機能性や性能の経時劣化を招くことが指摘されている。そこで、メタルフリー精密カチオン重合によってポリマー中に金属不純物が混入する可能性をゼロにする取り組みが検討され始めている [4]。金属ルイス酸触媒が空気中の水分と反応して失活するため、取り扱いに注意を要することもメタルフリー重合に取り組むモチベーションになっている。

【環境に適合した機能性ポリマーの合成】

ランタノイドやホウ素を中心金属に有するルイス酸触媒によって水媒体中での精密カチオン重合が達成された [5,6]。揮発性有機溶剤を代替する水、イオン液体、超臨界二酸化炭素などを媒体とする重合は、製造業の中核をなす化学産業の持続的発展、環境への有機化合物の排出抑制の観点から重要な課題である。加えて、通常は生長末端との副反応を併発してしまう官能基を無保護のまま重合させ、機能性ポリマーを簡便に合成できることも明らかになった。費用と時間がかかる官能基の保護と脱保護を必要としない機能性ポリマーの直接的な合成は、原子利用率が高く廃棄物を出さないモノづくりの観点から重要な課題である。

[1] M. Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules* **1984**, *17*, 265–268.

[2] M. Ouchi, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6407–6411.

[3] T. Yoshida, A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4288–4291.

[4] A. Kanazawa, R. Hashizume, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1578–1585

[5] K. Sato, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3827–3832.

[6] K. Sato, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5405–5410.

2. 研究の目的

これまでに、ヨードイミダゾリウム塩を有機触媒とするイソブチルビニルエーテルのメタルフリー精密カチオン重合に成功した [7]。すなわち、重合生長末端の C-X 結合をハロゲン結合により活性化する新しいメカニズムを開発した (図 1)。しかし、①金属触媒を用いない、②水媒体中で行える、③精密重合機能性ポリマーを簡便合成する、以上の全てを満足する重合システムは実現されていない。

本研究課題では、『デザインされた有機触媒による環境適合的かつ簡便な精密重合機能性ポリマーの合成』を目的とする。本研究は、長期安定性や透明性が要求される光・電子材料に寄与する高品質かつ高信頼性ポリマーの合成手法として精密カチオン重合に新たな価値を与える。

[7] K. Takagi, K. Yamauchi, and H. Murakata, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9495–9500.

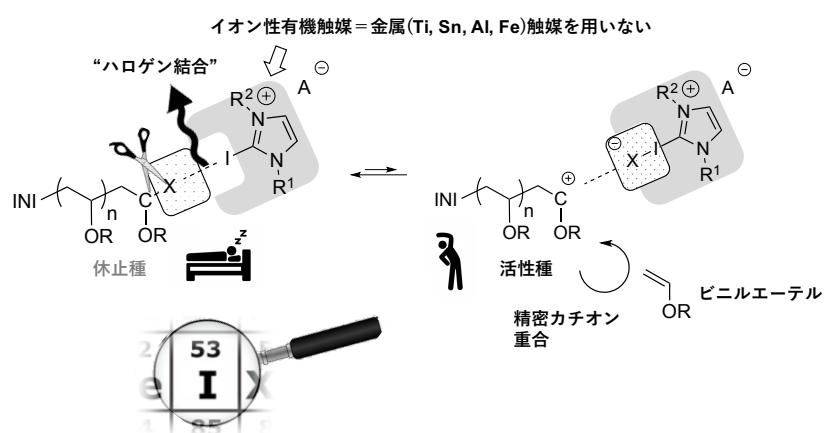


図 1 イオン性有機触媒によるビニルエーテルのメタルフリー精密カチオン重合 (C-X 結合がハロゲン結合により活性化される)

3. 研究の方法

代表者が独自に開発したハロゲン結合を形成する有機触媒による精密カチオン重合を発展させ、金属を用いず、水媒体中で、機能性ポリマーを簡便合成するという目標達成に向け、以下の項目を検討した。

- ①ハロゲン結合有機触媒の一般化とモノマー適応範囲の拡大
- ②機能性モノマーのカチオン重合
- ③水環境下における重合に向けた取り組み

4. 研究成果

- ①ハロゲン結合有機触媒の一般化とモノマー適応範囲の拡大 [8, 9]

代表者の報告に続き、青島らもジアリールヨードニウム塩を有機触媒とするビニルエーテルやスチレン類のリビングカチオン重合を報告している [10]。ハロゲン結合は、古くから知られている水素結合に比類する強度をもち、ハロゲン元素の種類そのものに加えて、ルイス酸性の根源となる σ ホールを誘起する電子求引グループの構造によって強度をチューニング可能である。また、イオン性化合物の場合には、対アニオンの種類も影響する。代表者は、本研究課題を提案する以前に、イソブチルビニルエーテル (IBVE) のリビングカチオン重合に成功しているが、室温での重合により触媒が分解

することなどが課題として残っていた。そこで、**図 2** に示す非イオン性で多座配位できるハロゲン結合有機触媒による IBVE の重合をジクロロメタン中で行なった。二官能性の触媒 **N-p2** の活性は低く、25°C で 94 時間重合させても低収率でオリゴマーが得られるのみであった ($M_n=1820$)。これ

に対し、三官能の触媒 **N-m3** は高い活性を示し、25°C で 2 時間でモノマーが完全消費され、ポリマー ($M_n=3580$) が得られた。重合溶液の着色は見られず、イオン性触媒に比べて安定性が改善された。¹H-NMR スペクトルから、**N-p2** よりも **N-m3** によって得られたポリマーの方が主鎖オレフィンプロトンが小さく、連鎖移動反応が抑えられていることが示唆された。当該重合系に微量の Bu_4NCl を添加することによって重合が全く起こらなくなったことより、**N-m3** がハロゲン結合有機触媒として機能していると考えられる。二種類の化合物の触媒活性について定量評価するため、Gaussian 09 プログラムにて DFT 法による量子化学計算を行なった。 ω B97XD を汎関数、6-311G(d,p) (ヨウ素以外) と DGDZVP (ヨウ素) を基底関数に用いた。**N-p2** と **N-m3** いずれも、中心のベンゼン環に対して周辺のアリール基が直交し、ルイス塩基にキレート配位するような配座が最安定構造として求まった。重合生長末端のモデル分子との錯体形成エネルギーを counterpoise 法で算出したところ (**図 3**)、**N-p2** (8.95 kcal/mol) よりも **N-m3** (10.8 kcal/mol) が強く相互作用する結果が得られ、触媒活性と良い一致が見られた。開始剤に対するモノマーの仕込み比を増やすことでポリマーの分子量が増加したが、副反応が完全に抑えられているわけではないので、理論値よりも小さな値となった。これまでのイオン性有機触媒 (**図 4**、**I-OTf**) と異なりトルエンにも可溶で均一系で重合が進行したが、GPC は二峰性を示し分子量分布の広いポリマーが得られるのみであった ($M_w/M_n = 3.16$)。一方、**I-OTf** を触媒に用いてイソプロピルビニルエーテル (IPVE) や tert-ブチルビニルエーテル (TBVE) を重合させたが、これら重合活性が高いモノマーでは、重合開始直後に着色とともに触媒の分解が見られ、低分子量オリゴマーが得られた。配位性の低いかさ高いアニオンをもつ **I-BPh₄** や **I-BAr^F₄** による IBVE の重合でも制御された重

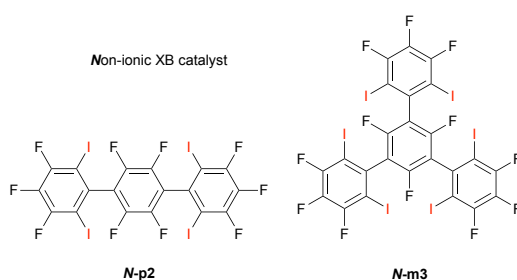


図 2 非イオン性多座配位ハロゲン結合有機触媒の構造式

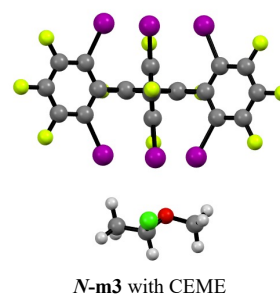


図 3 DFT 計算によって構造最適化された錯体構造

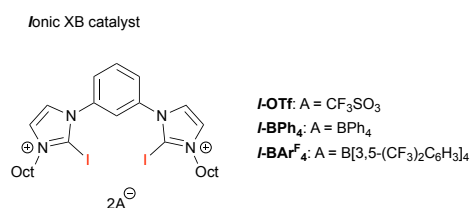


図 4 イオン性ハロゲン結合有機触媒

配位性の低いかさ高いアニオンをもつ **I-BPh₄** や **I-BAr^F₄** による IBVE の重合でも制御された重

合は困難であった。すなわち、モノマーの重合性に応じた有機触媒の選択が重要であった。

次に、*p*-メトキシスチレン (pMOS) の重合を **I-OTf** を用いて検討した。ジクロロメタン中、0°Cでは18時間でモノマーが消費されたが、25°Cでは2時間で重合が完了した。IBVEの重合と異なり、溶液の着色は見られず、触媒の分解は起こっていないと考えられる。モノマー添加率の経時変化を追跡すると、重合活性種 (=触媒) 濃度は変わっていないことが示された。開始剤に対するモノマーの仕込み比を増やすとポリマーの分子量が増加した (図5)。アセトニトリル中では、同様な重合結果であったが、触媒が不溶なトルエン中では重合が起らなかった。DFT計算によりヨウ素部位の Mulliken 電荷を比較したところ、**I-OTf** がジアーリールヨードニウム塩よりも穏やかなルイス酸性を有することを明らかにした。さらに重合活性が低い無置換スチレンに対しては、**I-OTf** や **I-BPh₄** は重合活性を示さず、最も安定なアニオンをもつ **I-BAr^F₄** のみ重合が可能であった。

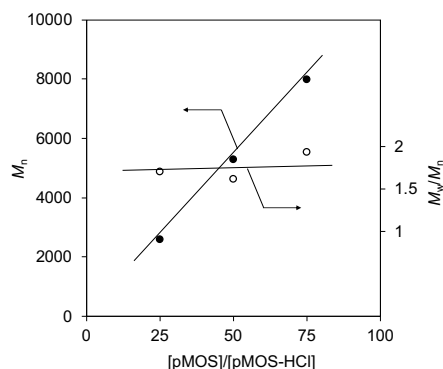


図5 poly(pMOS)の分子量制御

[8] K. Takagi, H. Murakata, K. Yamauchi, and K. Hashimoto, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 6739–6744.

[9] 高木幸治, 山内光司, 橋本康平, 岡村花奈美, *触媒* **2019**, *61*, 157–162.

[10] R. Haraguchi, T. Nishikawa, A. Kanazawa, and S. Aoshima, *Macromolecules* **2020**, *53*, 4185–4192.

②機能性モノマーのカチオン重合 [11]

累積二重結合を有するアレンモノマーは、一方の二重結合のみが重合に関与し、他方がポリマー中に残存すれば、反応性ポリマーや機能性ポリマーとしての利用が期待できる。アレンモノマーは、 π アリルニッケル触媒によるリビング配位重合が可能で、異種モノマーとのブロック共重合も報告されている [12]。一方、金属を用いないさまざまなラジカル重合やカチオン重合が報告されているが、本研究課題を実施する以前には重合制御に向けた取り組みはなかった [13]。例えば、ビニルエーテルの類縁体と考えられるアルコキシアレンのカチオン重合が検討されているものの、分子量や二重結合残存率に課題が残っていた [14]。ハロゲン結合有機触媒によるビニルエーテルのカチオン重合においては、ポリマー主鎖からのアルコール脱離が指摘されたが、アルコキシアレンの場合は、相当する β 水素が存在しないため、連鎖移動の少ない重合系が確立できるものと考えた (図6)。前項①で示した二種類のハロゲン結合触媒 **I-OTf** と **N-m3** に開始剤 IBVE-HCl を組み合わせることで *n*-ヘキシロキシアレンのカチオン重合を検討した。**I-OTf** を用いると、-10°Cでモノマーは完全に消費され、分子量 $M_n=2710$ のポリマーを与えたが、**N-m3** では、モノマー転化率が55%にとどまった。室温にしても低分子量オリゴマーしか得ることができなかった。開始剤を加えない場合は全く重合が起らなかったため、IBVEの重合同様、IBVE-HClに含まれる炭素-塩素結合を**I-OTf**が切断して重合開始していると考えられる。しかし、開始剤に対するモノマーの仕込み比を変えても、分子量が比例して増加することはなかった。重合経過とともに系の着色が見られたことと、回収した触媒のESI-MSスペクトル測定のピーク解析から、触媒の分解が示唆された。**Bu₄NCl**を添加しても、重合速度が低下するのみであり、重合結果の改善は認められなかった。プロモ基を生長末端とするために α -プロモジフェニルメタンを開始剤とすると、ハロゲン結合が弱くな

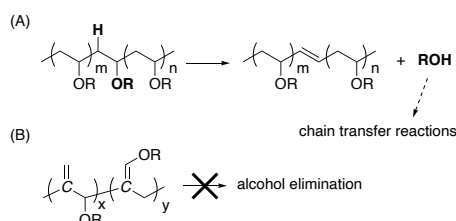


図6 ポリ(ビニルエーテル)とポリ(アルコキシアレン)における副反応の存在

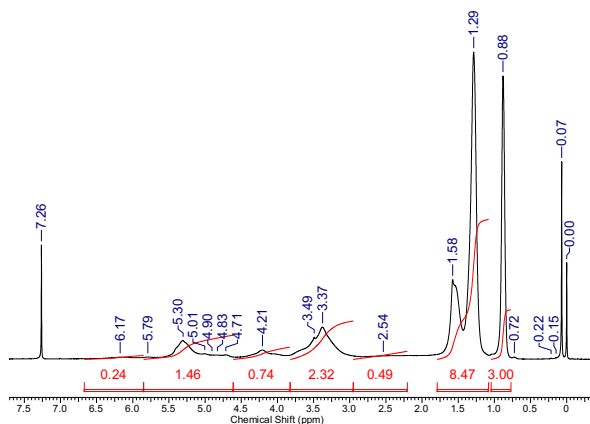


図7 ポリ(*n*-ヘキシロキシアレン)の¹H-NMRスペクトル

を生長末端とするために α -プロモジフェニルメタンを開始剤とすると、ハロゲン結合が弱くな

り、重合速度の低下と触媒寿命の延長が確認できたが、理想分子量のポリマーを得ることにはつながらなかった。ヨウ素をブロモに置き換えたハロゲン結合触媒を用いると、触媒活性の低下は確認できたが、やはり制御された重合は難しかった。*n*-ヘキシロキシアレンのカチオン重合では、生長末端に生成するカルボカチオンの共鳴安定化のため、ビニルエーテルと比べて活性種側に平衡が寄ってしまったために、触媒の分解を起点とする副反応が促進される結果となった。¹H-NMR スペクトル測定からポリマーのマイクロ構造を評価した結果、1,2-重合と 2,3-重合の割合が 75:25 と算出された (図 7)。CF₃SO₃H をブレンステッド酸として重合させると、1,2-重合が選択的に起こると報告されている。今回、生長末端周辺がかさ高くなることで、立体障害によって 2,3-重合も起こったと考えられる。

[11] K. Takagi and K. Okamura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 2436–2441.

[12] 富田育義, 高木幸治, 遠藤剛, *有機合成化学協会誌* **1998**, *56*, 260–267.

[13] M. Zhou, S. Wang, A. Ding, G. Lu, X. Huang, X. Jiang, and B. Xu, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 3088–3095.

[14] T. Takahashi, T. Yokozawa, and T. Endo, *Macromolecules* **1995**, *28*, 866–869.

③水環境下における重合に向けた取り組み

研究背景で述べたように、水に対して安定な金属ルイス酸触媒による水環境下での精密リピングカチオン重合が澤本らによって報告されている。一方、水中[15]あるいは含水有機溶媒中[16]において、ある種のロタキサン化合物がハロゲン結合を駆動力として選択的にアニオン認識できることが示されている。含水量 (溶媒極性) によってアニオン補足強度に差が出るとされている。このように、水が存在して水素結合が競合する環境下でもハロゲン結合が形成可能であることを考慮すれば、メタルフリーかつ水環境下におけるカチオン重合が可能であると着想した。まずは、前項①で示したハロゲン結合触媒 **I-OTf** による pMOS のカチオン重合を大気下にて行った。pMOS-HCl を開始剤とすれば、ジクロロメタンとアセトニトリル、いずれも未精製の溶媒であってもカチオン重合が進行した。後者の場合、分子量分布が広がる傾向があったが ($M_w/M_n=1.86$)、分子量 $M_n=8000$ の poly(pMOS) が得られた。しかし、含水量が 10% を超えると重合が停止してしまうことから、新たな有機触媒の探索を開始した。

最初に、小林らが開発したカチオン性オリゴテルロキサン[17]に着目した (図 8)。X 線構造解析までしか行われておらず、触媒としての検討はされていない。これらは、芳香環上の置換基 R、対アニオン A、さらにはオリゴマー鎖長 (キレート効果) によりテルロカチオンのルイス酸性を調節可能と考えた。種々の検討を行う過程で、

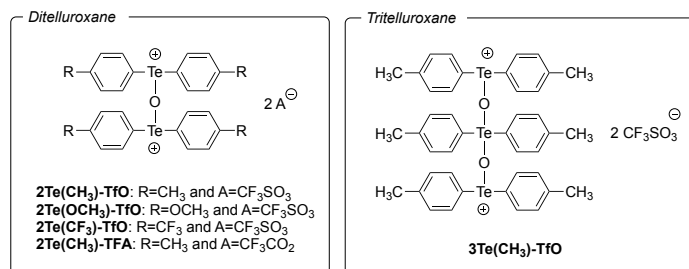


図 8 カチオン性オリゴテルロキサンの分子構造

一部のオリゴテルロキサンは加水分解を受け、単核のテルロニウムカチオンとなることがわかったが、同時に、これらが水存在下でもルイス酸性を保持し、炭素-臭素結合を触媒的に切断できることを明らかにした。例えば、20mol%の **2Te(CH₃)-TfO** 存在下、含水アセトニトリル中、室温でプロモジフェニルメタンの Ritter 反応が進行し、96 時間後に 81% の収率で目的生成物を与えた。トリフルオロ酢酸アニオンを有する **2Te(CH₃)-TFA** の触媒活性は低下した。この結果を受け、初期検討として、pMOS-H₂O (pMOS の水付加体) を開始剤、**2Te(CH₃)-TfO** を触媒とした pMOS のカチオン重合を行なった。塩化メチレン中、開始剤に対して 0.5 当量の触媒で重合させた結果、24 時間後にモノマーは完全に消費され、理想値 ($M_n=6710$) に比較的近い分子量 ($M_n=5990$) のポリマーが得られた。また、開始剤に対するモノマーの仕込み比を増やすと、生成ポリマーの分子量が増加した。分子量分布が次第に広がるなど、改善すべきところはあるものの、安定に取り扱いができる開始剤でカチオン重合を起こすことに成功した。

[15] M. J. Langton, S. W. Robinson, I. Marques, V. Félix, and P. D. Beer, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1039–1043.

[16] J. Y. C. Lim, T. Bunchuay, and P. D. Beer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4700–4707.

[17] K. Kobayashi, N. Deguchi, E. Horn and N. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 984–986.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Takagi Koji, Murakata Hiroto, Yamauchi Koji, Hashimoto Kohei | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Cationic polymerization of vinyl monomers using halogen bonding organocatalysts with varied activity | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Polymer Chemistry | 6. 最初と最後の頁 6739 ~ 6744 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY01207F | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Koji Takagi and Kanimi Okamura | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 Cationic Polymerization of n-Hexyloxyallene by Using Halogen-Bonding Organocatalysts | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry | 6. 最初と最後の頁 2436-2441 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29489 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 高木幸治, 山内光司, 橋本康平, 岡村花奈美 | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 ハロゲン結合性有機分子触媒によるメタルフリーカチオン重合 | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 触媒(特集号) 精密高分子合成に関する最近の研究動向, 触媒学会編 | 6. 最初と最後の頁 157-162 |
| 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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 榊原直生, 高木幸治 |
| 2. 発表標題 ビニルモノマーのカチオン重合におけるカルコゲン結合触媒の検討 |
| 3. 学会等名 第69回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高木幸治 |
| 2. 発表標題 有機ルイス酸触媒によるビニルモノマーの制御カチオン重合 |
| 3. 学会等名 第69回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高木幸治 |
| 2. 発表標題 ハロゲン結合で切り拓くデバイス材料開発と精密高分子合成 |
| 3. 学会等名 第2回CIRICセミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 橋本康平, 矢野浩樹, 村形宏人, 高木幸治 |
| 2. 発表標題 ハロゲン結合性有機触媒によるスチレン誘導体のカチオン重合 |
| 3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岡村花奈美, 高木幸治 |
| 2. 発表標題 ハロゲン結合触媒を用いたアレンモノマーのメタルフリーカチオン重合 |
| 3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 橋本康平, 矢野浩樹, 村形宏人, 高木幸治 |
| 2. 発表標題 ハロゲン結合性有機触媒によるスチレン誘導体のカチオン重合 |
| 3. 学会等名 第68回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 橋本康平, 矢野浩樹, 村形宏人, 高木幸治 |
| 2. 発表標題 ハロゲン結合性有機触媒によるスチレン誘導体のカチオン重合 |
| 3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岡村花奈美, 高木幸治 |
| 2. 発表標題 ハロゲン結合触媒を用いたアレンモノマーのメタルフリーカチオン重合 |
| 3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Koji Takagi, Koji Yamauchi, Hiroto Murakata, and Kohei Hashimoto |
| 2. 発表標題 Cationic Polymerization of Vinyl Monomers using Halogen Bonding Catalyst |
| 3. 学会等名 IPC2018 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高木幸治, 山内光司, 村形宏入, 橋本康平 |
| 2. 発表標題 ヨードイミダゾリウム塩をハロゲン結合触媒とするビニルモノマーのカチオン重合 |
| 3. 学会等名 第67回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 村形宏入, 高木幸治 |
| 2. 発表標題 さまざまなハロゲン結合有機触媒によるビニルモノマーの制御カチオン重合 |
| 3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| 有機高分子合成研究室 http://polysyn.web.nitech.ac.jp |
|---|

| | | |
|---------------------------|-----------------------|----|
| 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 |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|