

平成21年6月9日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550116

研究課題名（和文） 新規着色軸不斉配位子の合成と応用

研究課題名（英文） Preparation of Colored-BINAP Type Ligands and Their Applications

研究代表者

嶋田 豊司 (SHIMADA TOYOSHI)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：20303802

研究成果の概要：

BINAP は優れた不斉環境を持つことから触媒化学および材料化学へのさらなる応用が期待され、誘導化が検討されている。しかしこれまで BINAP 誘導体合成の出発物質となるハロゲン化 BINAP の報告例は少なく、これまで Kant や Lemaire らにより報告された臭素化物があるがこれら臭素化物は遷移金属を用いた触媒反応に対して反応性が低い。我々は臭素化物に比べ以後の誘導化が容易な新規 5,5'-ジヨード BINAP ジオキシドの簡易合成を達成した。5,5'-ジヨード BINAP ジオキシドを出発物質として、パラジウム触媒を用いた 5,5'-ジヨード BINAP ジオキシドとジアリールアセチレン類との環化クロスカップリング反応、さらに続く還元により BINAP のピナフチル骨格をピアセナフチル骨格に変換した新規軸不斉ビスホスフィン配位子の合成を達成した。合成した BINAP ピアセナフチル配位子を用い、ロジウム触媒によるシクロヘキセノンへのフェニルボロン酸の不斉 1,4-付加反応について検討を行った。その結果、相当するフェニル付加体を 86%収率、97%ee で得た。この結果は、BINAP を不斉配位子として用いた結果ほぼ同様であるが、配位子そのものがオレンジ色に着色していることから視覚的利便性を有し、金属の配位による色調の変化を示す。さらにこのテトラフェニルピアセナフチルビスホスフィン配位子合成に加え、フェニル基のパラ位にブロモ基、トリフルオロメチル基を導入した誘導体の合成にも成功した。特に、4-ブロモフェニル基を有したピアセナフチルビスホスフィンオキシドは、クロスカップリング反応により、さらなる誘導化が可能になることから、興味深い展開が期待できる。一方、アセナフチル骨格合成を検討時、用いる末端アセチレン誘導体の反応量をコントロールすることにより、アセチレンが 2 分子挿入して得られたオクタフェニルピフェナントレンビスホスフィンオキシドも得られた。これらの配位子合成は有機ポリマーおよび無機ポリマーへの担持により反応中の脱離による劣化が肉眼で認識でき実用的工業的用途への展開が期待できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	1,400,000	420,000	1,820,000
20年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：不斉合成

1. 研究開始当初の背景

これまで優れた不斉能を有したまま、可視吸収帯を有する不斉配位子を合成するという考えはなかった。特に BINAP は、開発以来 20 数年が経過するにも拘わらず、優れた不斉配位子の代表であり、現在でも新規不斉反応のための配位子として使い続けられている。その BINAP を着色しようという試みである。しかし、不斉能が低下すれば意味はなく、不斉誘起能を保持したまま目に見えるようにすることをねらった。得られた着色 BINAP 型配位子を有機ポリマーまたはシリカゲルなどの無機ポリマーに担持することにより、時として起こる反応時の配位子の脱離が瞬時に可能となる。また、用いる金属触媒との錯形成によっても色の変化が予想できるため、不均一触媒系のみならず均一触媒系でもその使用の有用性は大きい。

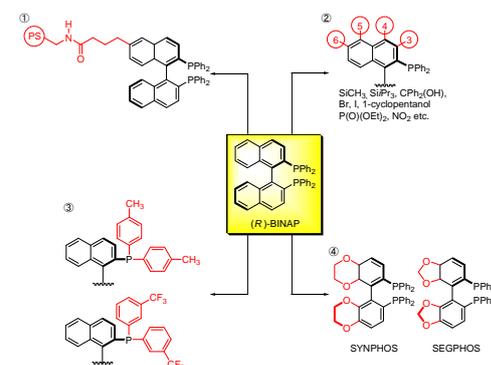
2. 研究の目的

BINAP は優れた不斉環境を持つことから触媒化学および材料化学へのさらなる応用が期待され、誘導化が検討されている。しかしこれまで BINAP 誘導体合成の出発物質となるハロゲン化 BINAP の報告例は少なく、これまで Kant や Lemaire らにより報告された臭素化物があるがこれら臭素化物は遷移金属を用いた触媒反応に対して反応性が低い。それら臭素化物に比べ以後の誘導化が容易な新規 5,5'-ジヨード BINAP ジオキシドの合成を行い、パラジウム触媒によるジアリールアセチレン類との環化クロスカップリング反応を行う。さらに続く還元により BINAP のビナフチル骨格をピアセナフチル骨格に変換した新規軸不斉ビスホスフィン配位子の合成を達成することを目的とする。次に合成した BINAP ビアセナフチル配位子を用い、ロジウム触媒によるシクロヘキセンへのフェニルボロン酸の不斉 1,4-付加反応について検討を行う。この BINAP タイプの新規配位子は、可視光吸収を有する目に見える着色配位子であり、シリカゲル、ガラス表面およびポリマーに担持することにより不斉配位子の存在が目視できる実用的な精密有機合成系の構築を目的とする。

3. 研究の方法

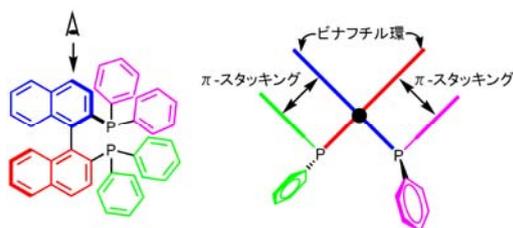
BINAP は触媒的不斉合成に用いられる最も優れた不斉配位子の一つとして野依らにより開発され、現在も多くの不斉合成反応に用い

られている。この優れた不斉配位子である BINAP を誘導化することで更なる機能を付与する研究は、最近特に活発に行われており、2005 年に Lemaire らにより Chemical Review に「Modified BINAP」としてまとめられるまでになっている。その中の幾つかの例は、配位子および触媒の回収・再利用を目指した BINAP の不均一化や (Scheme 3, ①)、また、反応性、選択性を向上させるために BINAP のもつ不斉環境の更なる向上 (Scheme 3, ②)、リン上の電子密度の変化 (Scheme 3, ③)、バイトアングルの変化 (Scheme 3, ④) などがある。これらの機能はこれまで BINAP を誘導化することで発現されてきた。



Scheme 3 : Modified BINAP

しかし、これまでに BINAP 誘導化により種々の官能基を導入する例はあるものの、ビナフチル環を拡張させるような研究は一例もない。BINAP はビナフチル部位とリン上のベンゼン環がスタッキングし、優れた不斉環境を生み出している (Scheme 4)。よって、ビナフチル基を共役させながら環拡張ができれば、スタッキング強度の変化による不斉環境の変化やリン原子上の電子密度の変化が期待できる。



Scheme 4 : Conformation of BINAP

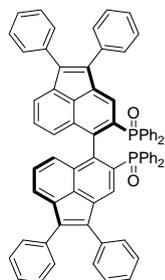
また、 π 共役系が広がることから吸収波長の変化による可視化も同時に期待でき、着色した固体担持触媒の合成や、反応の進行度合いが色の変化により確認できる反応系の開発などの応用が可能となる。そこで、本研究では、これまでに報告例のないBINAPのピナフチル基の環拡張による新機能の付与を試みた。具体的には、BINAP誘導体の鍵化合物である diiodo BINAP dioxide と 2 置換アセチレンとの環化クロスカップリング反応について検討した。

4. 研究成果

(1) ビアセナフチル BINAP 型配位子の合成

① (*R*)-Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide]の合成

炭酸銀(91.0mg, 0.18mmol)を 120°C、1 時間減圧乾燥し、Diiodo BINAP dioxide(80mg, 0.088mmol)、ジフェニルアセチレン(31.4mg, 0.18mmol)、酢酸パラジウム(3.7mg, 0.009mmol)、トリス(2-フリル)ホスフィン(11.5mg, 0.026mmol)の *N,N*-ジメチルホルムアミド(5.3ml)溶液を加え 5 時間攪拌する。攪拌後 *N,N*-ジメチルホルムアミドを減圧除去し粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 2)とリサイクル HPLC により精製し Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide] (68.0mg, 75%)を得た。



(*R*)-Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide]

¹H NMR (CDCl₃) δ 6.92 (d), 7.02 (t), 7.18–7.43 (m), 7.53–7.57 (m), 7.64–7.71 (m).

³¹P NMR (CDCl₃) δ 30.01.

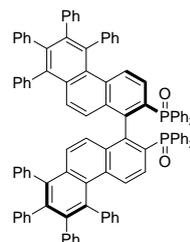
HRMS-FAB (*m/z*) calcd for C₇₂H₄₉O₂P₂ (M+H⁺) 1007.3208, found 1007.3207.

[α]_D²⁰ +246.7° (c 0.50, benzene)

② (*R*)-Bis[(diphenyl (5,6,7,8-tetraphenyl phenanthrene-2-yl) diphenylphosphine oxide]の合成

炭酸銀(91.0mg, 0.18mmol)を 120°C、1 時間

減圧乾燥し、Diiodo BINAP dioxide(80mg, 0.088mmol)、ジフェニルアセチレン(31.4mg, 0.18mmol)、酢酸パラジウム(3.7mg, 0.009mmol)、トリ(2-フリル)ホスフィン(11.5mg, 0.026mmol)の *N,N*-ジメチルホルムアミド(5.3ml)溶液を加え 5 時間攪拌する。攪拌後 *N,N*-ジメチルホルムアミドを減圧除去し粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン / 酢酸エチル = 1/2)とリサイクル HPLC により精製し (*R*)-Bis[(diphenyl (5,6,7,8-tetraphenyl phenanthrene-2-yl) diphenylphosphine oxide]を得た。



(*R*)-Bis[(diphenyl (5,6,7,8-tetraphenyl phenanthrene-2-yl) diphenylphosphine oxide]

¹H NMR (CDCl₃) δ 6.61–7.41 (m), 7.61–7.65 (m).

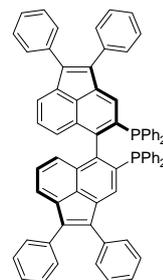
³¹P NMR (CDCl₃) δ 28.85

HRMS-FAB (*m/z*) calcd for C₁₀₀H₆₈O₂P₂ (M+H⁺) 1363.4773, found 1363.4762.

[α]_D²⁰ +417.7° (c 0.50, benzene)

③ (*R*)-Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine]の合成

(*R*)-Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide] (132.2mg, 0.13mmol)のトルエン(5ml)溶液に 0°C、トリクロロシラン(0.13ml, 1.3mmol)を滴下する。滴下後、110°C、23 時間還流後、トルエンを減圧除去する。トルエンを除去した後、セライトろ過により粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)により精製し、(*R*)-Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine] (122.9mg, 97%)を得た。



(*R*)-Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine]

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 6.98 (d), 7.13–7.45 (m), 7.60 (d), 7.72 (s).

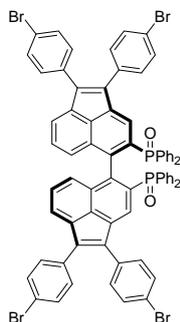
$^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ -14.37.

HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{49}\text{P}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 975.3309, found 975.3310.

$[\alpha]_D^{20}$ +276.2° (c 0.50, benzene)

④ (*R*)-Bis[(1,2-di-(4-bromophenyl)-5-biacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide]の合成

炭酸銀(30.3mg, 0.11mmol)を120°C、1時間減圧乾燥し、Diiodo BINAP dioxide(50mg, 0.055mmol)、ビス(p-ブロモフェニル)アセチレン(37.0mg, 0.11mmol)、酢酸パラジウム(1.2mg, 0.0055mmol)、トリ(2-フリル)ホスフィン(3.8mg, 0.0165mmol)の*N,N*-ジメチルホルムアミド(3.3ml)溶液を加え5時間攪拌する。攪拌後*N,N*-ジメチルホルムアミドを減圧除去し粗生成物を得る。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 2)とリサイクル HPLC により精製し Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide] (23.1mg, 32%)を得た。



(*R*)-Bis[(1,2-di-(4-bromophenyl)-5-biacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide]
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 6.94 (d), 7.04–7.09 (m), 7.19–7.68 (m).

$^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ 29.99.

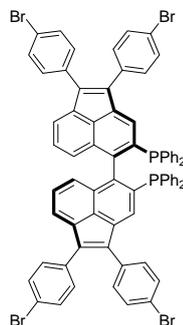
HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{O}_2\text{P}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 1318.9628, found 1318.9628.

$[\alpha]_D^{20}$ +150.0° (c 0.50, benzene)

⑤ (*R*)-Bis[(1,2-di-(4-bromophenyl)-5-acenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine]の合成

(*R*)-Bis[(1,2-di-(4-bromophenyl)-5-biacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide]のトルエン溶液に0°C、トリクロロシランを滴下する。滴下後、110°C、23時間還流後、トルエンを減圧除去する。トルエンを除去し

た後、セライトろ過により粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)により精製し、(*R*)-Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine]を得た。



(*R*)-Bis[(1,2-di-(4-bromophenyl)-5-acenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine]

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 6.90–7.23 (m), 7.44–7.50 (m), 7.60 (s).

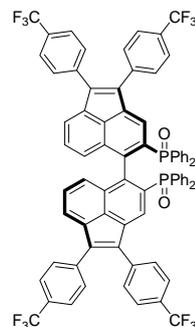
$^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ -14.60.

HRMS-FAB (m/z) calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{P}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 1286.9730, found 1286.9730.

$[\alpha]_D^{20}$ +162.4° (c 0.50, benzene)

⑥ (*R*)-Bis[(1,2-di-(4-trifluoromethyl)-5-acenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide]の合成

炭酸銀(30.3mg, 0.11mmol)を120°C、1時間減圧乾燥し、Diiodo BINAP dioxide(50mg, 0.055mmol)、ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)アセチレン(34.6mg, 0.11mmol)、酢酸パラジウム(1.2mg, 0.0055mmol)、トリ(2-フリル)ホスフィン(3.8mg, 0.0165mmol)の*N,N*-ジメチルホルムアミド(3.3ml)溶液を加え5時間攪拌する。攪拌後*N,N*-ジメチルホルムアミドを減圧除去し粗生成物を得る。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 2)とリサイクル HPLC により精製し Bis[(1,2-diphenylacenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide] (12.8mg, 18%)を得た。



(*R*)-Bis[(1,2-di-(4-trifluoromethyl)-5-a

cenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide]

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.02 (d), 7.10–7.13 (m), 7.21–7.24 (m), 7.32–7.38 (m), 7.45–7.47 (m), 7.51–7.55 (m), 7.61 (d), 7.66–7.71 (m).

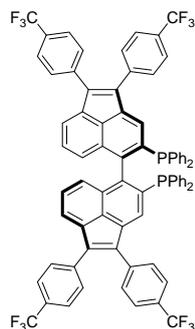
^{31}P NMR (CDCl_3) δ 30.02.

HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{76}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{O}_2\text{P}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 1279.2703, found 1279.2703.

$[\alpha]_D^{20} +188.0^\circ$ (c 0.50, benzene)

⑦ (*R*)-Bis[(1,2-di-(4-trifluoromethyl)-5-acenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine] の合成

(*R*)-Bis[(1,2-di-(4-trifluoromethyl)-5-acenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine oxide] (234.2mg, 0.18mmol) のトルエン (15ml) 溶液に 0°C 、トリクロロシラン (0.18ml, 1.8mmol) を滴下する。滴下後、 110°C 、12 時間還流後、トルエンを減圧除去する。トルエンを除去した後、セライトろ過により粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)により精製し、(*R*)-Bis[(1,2-di-(4-trifluoromethyl)-5-acenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine] (163.3mg, 73%) を得た。



(*R*)-Bis[(1,2-di-(4-trifluoromethyl)-5-acenaphthylen-4-yl) diphenylphosphine]

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.03 (d), 7.16–7.30 (m), 7.48–7.54 (m), 7.60–7.67 (m), 7.71 (s).

^{31}P NMR (CDCl_3) δ -14.45

HRMS-FAB (m/z) calcd for $\text{C}_{76}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{P}_2$ (M^+) 1247.2805, found 1247.2808.

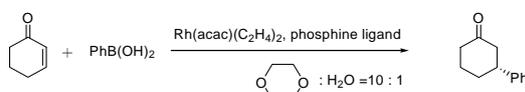
$[\alpha]_D^{20} +229.3^\circ$ (c 0.50, benzene)

(2) アセナフチル骨格を有する新規軸不斉ビスホスフィン配位子を用いた不斉 1,4-付加反応

有機試薬を用いたエノンへの 1,4-付加反応は炭素-炭素結合を形成する有用な手法である。この手法により β 置換カルボニル化合物を得ることができる。これは医薬合成中間体となり、その高立体選択的化の実現が待た

れていた。1997 年に宮浦らはロジウム触媒下でのアリールボロン酸やアルケニルボロン酸のエノンへの 1,4-付加反応を報告し、翌年、林、宮浦両グループによって、BINAP を不斉配位子に用いた、高エナンチオ選択的 1,4-付加反応が見い出された。以来、林らは数々の α 、 β -不飽和化合物への高エナンチオ選択的 1,4-付加反応を報告している。この新しい触媒反応は他の 1,4-付加反応に比べ以下のような利点がある。

- (1) この反応中で用いられる有機ボロン酸は酸素や水分に安定であり、酸性溶媒中やさらには水溶液中でさえ反応が進行する。
- (2) 有機ボロン酸はエノンに対する反応性がマグネシウム、リチウムのような有機金属試薬に比べはるかに小さく、ロジウム触媒下のエノンへの反応は 1,2-付加反応は伴わず、1,4-付加生成物のみを与える。



- (3) ロジウムの BINAP 錯体が、高立体選択的に触媒し、相当する光学活性生成物を与える。

ここでは、ピアセナフチル配位子を用い、ロジウム触媒によるエノンへのフェニルボロン酸の不斉 1,4-付加反応について検討を行った

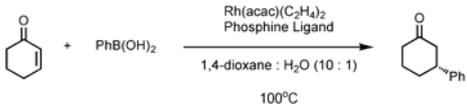
フェニルボロン酸を用いた 2-シクロヘキセン-1-オンへの 1,4-付加反応

具体的な反応については次のとおり行った。

ロジウム触媒 (0.01mmol)、フェニルボロン酸 (73.2mg, 0.6mmol)、ホスフィン配位子 (19.4mg, 0.02mmol) の混合物を 1ml の 1,4-ジオキサンに溶かした。この溶液に 2-シクロヘキセン-1-オン (19.2mg, 0.2mmol) を加え、続いて脱気した水を加えてあらかじめ 100°C にしておいたオイルバスで攪拌した。攪拌後、濃縮し酢酸エチル、飽和炭酸水素ナトリウム水を用いて抽出を行った。有機層は無水の硫酸マグネシウムで乾燥させ粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 酢酸エチル = 4 / 1) により精製を行い 3-フェニルシクロヘキサン-1-オンを得た。エナンチオ選択性の決定にはこう HPLC (Daicel Chiralpak OD-H, 溶媒: ヘキサン/2-プロパノール = 98/2) を用いた。

その結果を表 1 にまとめた。

Table 1. Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Phenylboronic Acid to Cyclohexenone



entry	Phosphine Ligand	t [h]	yield [%]	e.e. [%]
1 ^{a)}	(R)-BINAP	3	93	97
2 ^{b)}	(R)-Bi(acenapyhyl) Ligand	8	56	97
3 ^{c)}	(R)-Bi(acenapyhyl) Ligand	10	86	97

a) Takaya, Y.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579-5580.
Reaction condition : b) PhB(OH)₂ = 3 eq c) PhB(OH)₂ = 10 eq

BINAP を用いた時、収率 93%、エナンチオ選択性 97%の結果を与えることが知られている (entry 1)。entry 2 と 3 では今回合成したビアセナフチル配位子 **11** を用い反応を行った。配位子 **11** はアセナフチル骨格へのロジウムの π 型配位が考えられたが反応は良好に進行した。entry 2 に示すように反応時間 8 時間で選択性は BINAP と同等の結果を与えたが、収率は中程度であった。そこで、収率を改善するためにフェニルボロン酸の添加量を 10 当量を増やし、反応時間を 10 時間に延ばしたところ収率は 86%まで向上した。また、配位子 **11** は BINAP に比べてビナフチル骨格部位がひずんだ形になっており、ラセミ化の恐れがあったがエナンチオ選択性も BINAP と同等の高い値を与えた。

これらの結果より、ビナフチル骨格の環拡張を行っても BINAP のもつ優れた不斉環境は変化しないことが確認でき、今後、従来の無色の BINAP では不可能であった、着色した固体担持触媒の合成や、反応の進行度合いが色の変化により確認できる反応系の開発などの応用が期待できる。

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 4 件)

- (1) N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, "Fluorescence Emission from 2,6-Naphthylene-Bridged Mesoporous Organosilicas with an Amorphous or Crystal-Like Framework" *Chem. Eur. J.*, 査読有, 15, 2009, 219.
- (2) Y. Goto, K. Nakajima, N. Mizoshita, M. Suda, N. Tanaka, T. Hasegawa, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, "Synthesis and optical properties of 2,6-anthracene-bridged periodic

mesostructured organosilicas" *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, 117, 2009, 535.

- (3) Y. Maegawa, T. Nagano, T. Yabuno, H. Nakagawa, and T. Shimada, "Direct synthesis of porous organosilicas containing chiral organic groups within their framework and a new analytical method for enantiomeric purity of organosilicas" *Tetrahedron*, 査読有, 63, 2007, 11467.
- (4) S. Inagaki, S. Y. Guan, Q. Yang, M. P. Kapoor, and T. Shimada, "Direct synthesis of porous organosilicas containing chiral organic groups within their framework and a new analytical method for enantiomeric purity of organosilicas" *Chemical Communications* 査読有, 2008, 202.

[学会発表] (計 4 件)

- (1) T. Shimada, K. Toribatake, H. Shibaguchi, G. Goshima, Y. Takamatsu, N. Takenaka, "FACILE PREPARATION OF RECYCLABLE BINAP POLYMER FROM BINAP AND THEIR APPLICATION IN RUTHENIUM-CATALYZED ASYMMETRIC HYDROGENATION", 20th International Symposium on Chirality, 2008 年 7 月 6-9 日, Geneva, Switzerland.
- (2) 鳥島賢二・芝口廣司・五島学人・高松嘉則・竹中直巳・嶋田豊司, 5-モノヨードBINAP の簡易合成とその誘導化, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 29 日, 東京。
- (3) 五島学人・高松嘉則・竹中直巳・鳥島賢二・永野豊浩・嶋田豊司, 環境調和型新規BINAPポリマーを用いる触媒の不斉水素化反応, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 29 日, 東京。
- (4) 鳥島賢二・芝口廣司・嶋田豊司・五島学人・高松嘉則・竹中直巳, ジョードヒダントインを用いたBINAPジオキシドのヨウ素化とその誘導化, 第 10 回化学工学会学生発表会

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

嶋田 豊司 (SHIMADA TOYOSHI)

奈良工業高等専門学校

物質化学工学科・教授

研究者番号: 20303802

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし