

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02700

研究課題名(和文)新構造メタラサイクルによる中員環 共役系化学の発展

研究課題名(英文)Development of new annulative coupling that forms an eight-membered ring

研究代表者

村上 慧 (Murakami, Kei)

関西学院大学・理学部・准教授

研究者番号：90732058

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：中員環を有する 共役系分子は3次的に湾曲した構造をとり、高い溶解性や特異な光物性を示すことから、有機電子材料への応用が注目を集めている。このような背景の中、新たな環化カップリング反応として、八員環構築を可能とする反応の開発に取り組んだ。その結果、パラジウム触媒を用いることにより、効率的にクロロフェナントレン類が二量化することを示した。さらに、同一の条件を用いた場合、ビフェニレンをカップリングパートナーにすることによって、選択的にクロスカップリングが進行し、新しい八員環構築が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、有機材料として応用可能な含八員環分子の新しい合成手法を確立した。一般に六員環構築手法は数多く知られているが、中員環である八員環の合成は容易ではなかった。今回の研究により従来手法では合成困難であり、そのため未知の分子群であった種々の含八員環分子の合成に成功した。中でも、八員環を3つ有する分子の合成は興味深く、適度な溶解性や蛍光性を有することから、物性の面からもさらなる研究の進展が期待される。以上のことから、本研究は新手法の開発という基礎科学的な観点のみならず、合成した分子の応用可能性においても発展が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：The π -conjugated molecule having an eight-membered ring exhibits high solubility and interesting optical properties. Thus, the synthesis of structurally novel octagonal π -conjugated molecules has attracted wide interest not only from organic chemists but also from materials scientists. In this research, we focused on the development of a reaction that enables the construction of eight-membered rings through new annulative coupling reactions. As a result, it was shown that chlorophenanthrenes were efficiently dimerized by using a palladium catalyst. Furthermore, we discovered that biphenylene worked as a cross-selective coupling partner. The reaction of trichlorotriphenylene with biphenylene proceeded smoothly to construct three eight-membered rings at once.

研究分野：有機化学

キーワード：環化カップリング パラジウム触媒

1. 研究開始当初の背景

中員環を有する π 共役系分子は3次元的に湾曲した構造をとり、高い溶解性や特異な光物性を示すことから、有機電子材料への応用が注目を集めている。発展が期待されている中員環分子群であるが、その合成は難しい。従来、中員環 π 共役系分子の多くは、複数の工程をかけて合成した前駆体から、分子内縮環というルートを経由することが知られている (図1)。このプロセスでは分子骨格の拡張が困難であり、限られたサイズと構造の分子しか作ることができず、複数の中員環を一度に構築することは困難であった¹。

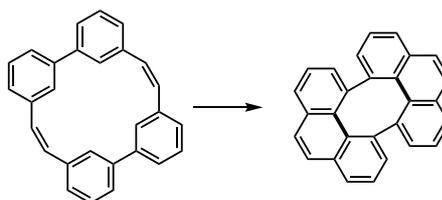
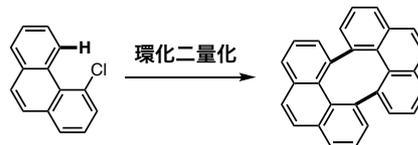


図1. 分子内環化による八員環合成



クロロフェナントレン

図2. 環化二量化による八員環構築

このような背景の中、新たな環化カップリング反応として、八員環構築を可能とするクロロフェナントレンの[4+4]環化二量化反応の研究を開始した (図2)。本反応はハロゲン部位を足がかりとして、メタラサイクルを経由し、含八員環の多環芳香族炭化水素を合成する新しい形式の環化反応である。

2. 研究の目的

新しい中員環構築反応を確立し、複数の中員環を一挙に構築する手法の開発を目的とする。

3. 研究の方法

研究を始めるにあたり、以下の反応の検討を行った。すなわちジフェニルクロロフェナントレン **1a** に対して、パラジウム触媒 (PdCl₂ / P(4-MeOC₆H₄)₃) 存在

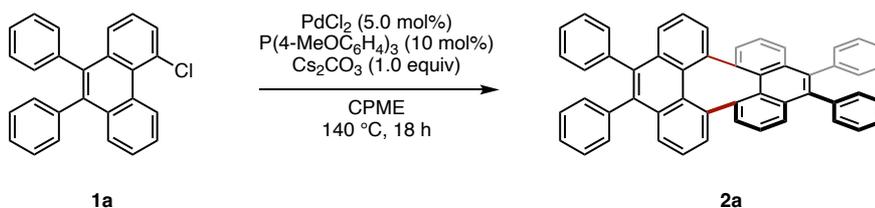


図3

下、塩基 (Cs₂CO₃) をシクロペンチルメチルエーテル (CPME) 中、140 °C で18時間作用させたところ、対応する二量化体 **2a** が89%の単離収率で得られた。本反応条件をもとに、配位子の検討と基質の適用範囲の検討をおこなった。

4. 研究成果

3. で記載した条件に対して、配位子の効果を検討した。トリアルキルホスフィン (PⁿBu₃、PCyp₃、P^tBu₃) を用いて、反応を行った際には変換率が低下した。トリフェニルホスフィンも本反応には効果的ではなく、原料である **1a** が完全には消費しなかった。以上のことから、図3の条件を最適条件として、基質の適用範囲の検討を行った。その結果の一例を図4に示す。置換基をもたない単純なクロロフェナントレンを用いた場合、対応する生成物 **2b** を良好な収率で与えた。クロロフェナントレン以外にも、クロロトリフェニレンに対しても問題なく反応が進行し、対応する **2c** を74%の収率で与えた。置換基を有する基質に対しても反応は進行し、トリメチルシリル (TMS) 基を有するジフェニルクロロフェナントレンに対しても、これを損なうことなく反応が進行し、**2d** を54%の収率で与えた。他には、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、そしてメチルチオ基を有する基質も適用可能であり、これらを損なうことなく反応が進行することを確認した。

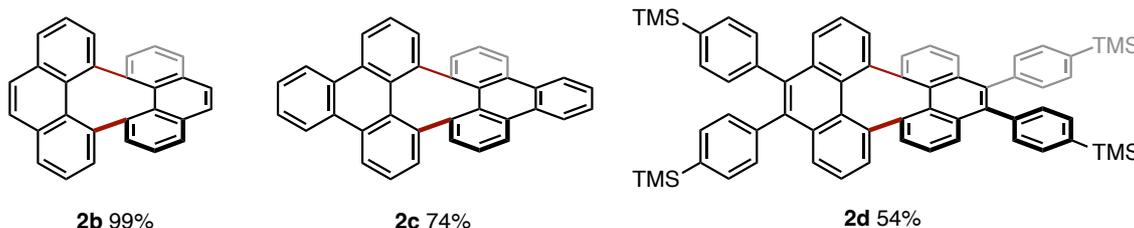


図4

得られた生成物である **2a** について、塩化鉄を用いる酸化的縮環反応を行うと、目的とする生成物 **3** が得られた (図5)。一般に溶解性が低く、環化二量化反応が進行しにくい基質に対して、本合成ルートが有効であることを示した。

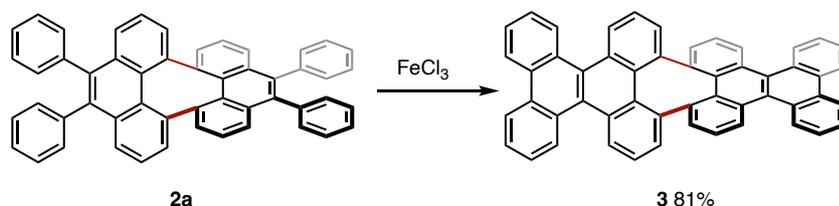


図5

さらに反応の検討を行ったところ、ビフェニレンをカップリングパートナーとして用いることにより、環化的クロスカップリングが選択的に進行することが明らかになった (図6)。具体的にはクロロフェナントレン **1b** に対して、パラジウム触媒存在下、炭酸セシウムを塩基として、ビフェニレンを CPME 中、140 °C にて 20 時間反応させたところ、対応する生成物 **5a** を 76% の収率で得た。本反応条件ではクロロフェナントレンの二量化が進行しうるが、二量化に優先してクロスカップリングが進行したことは特筆すべき点である。本反応は他の基質に対しても適用可能であり、**5b** や **5c** といった生成物を中程度の収率で与えた。

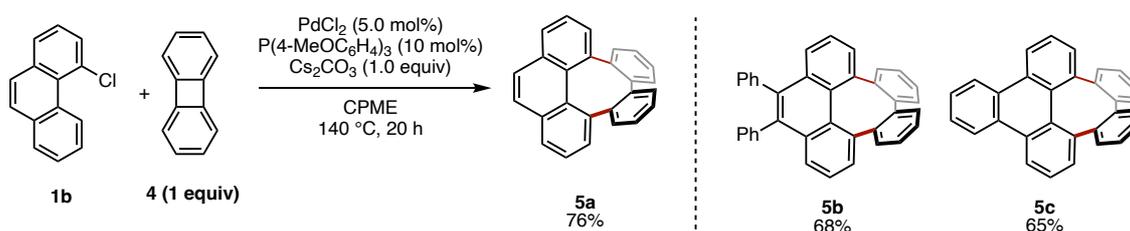


図6

本カップリング反応は高いクロス選択性を示す。そのため、複数のクロロ基を有するトリフェニレン **6** に対して、反応を行うと、一挙に3ヶ所の八員環構築が進行し、対応する生成物 **7** を 76% の収率で与えることができた。なお生成物 **7** はジアステレオマー混合物であり、図7に示すように **7a** と **7b** を 1:4.8 の比で与えた。図8に示す通り、化合物 **7a** の構造はX線結晶構造解析によって明らかになった。

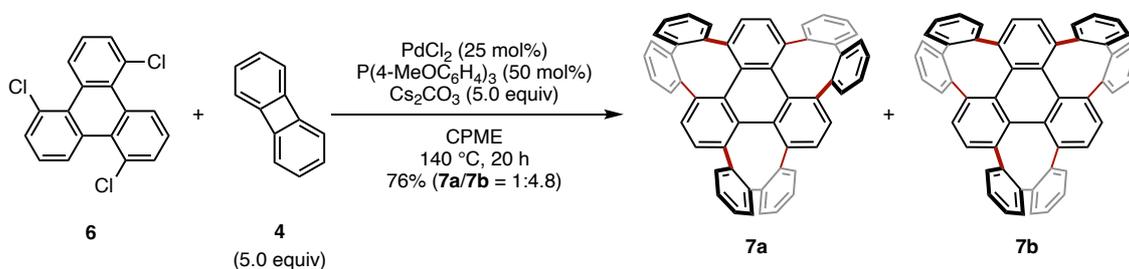


図7

以上のように、パラジウム触媒を用いることにより、効率的にクロロフェナントレン類が二量化することを示した。さらに、同一の条件を用いた場合、ビフェニレンをカップリングパートナーにすることによって、選択的にクロスカップリングが進行し、新しい八員環構築が可能となった。特に、クロスカップリングでは複数の反応点 (クロロ基) を有する基質に対しても一挙に反応が進行し、3つの八員環を有する生成物を良好な収率で与えることができた²。

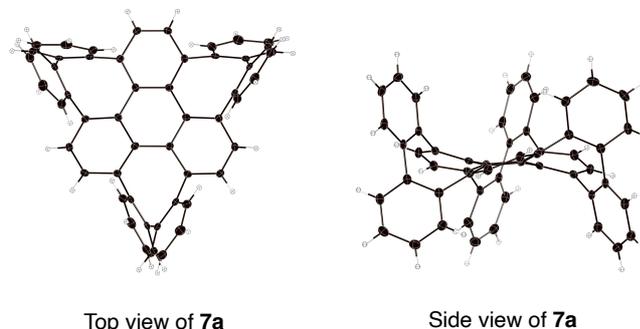


図8. **7a**のX線結晶構造

[References] 1. B. Thulin, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 929. 2. S. Matsubara,† Y. Koga,† Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami (†Equal contribution), *Nature Catalysis* **2020**, 3, 710–718.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoshi Matsubara, Yoshito Koga, Yasutomo Segawa, Kei Murakami, Kenichiro Itami	4. 巻 3
2. 論文標題 Creation of negatively curved polyaromatics enabled by annulative coupling that forms an eight-membered ring	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Catalysis	6. 最初と最後の頁 710 ~ 718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-020-0487-0	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 Uryu Mizuho, Hiraga Taito, Koga Yoshito, Saito Yutaro, Murakami Kei, Itami Kenichiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of Polybenzoacenes: Annulative Dimerization of Phenylene Triflate by Twofold C-H Activation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6551 ~ 6554
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202001211	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 Xu Li-Ping, Haines Brandon E., Ajitha Manjaly J., Murakami Kei, Itami Kenichiro, Musaev Djamaladdin G.	4. 巻 10
2. 論文標題 Roles of Base in the Pd-Catalyzed Annulative Chlorophenylene Dimerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3059 ~ 3073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b05328	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 該当する
1. 著者名 Yamada Shuya, Flesch Kaylin Nicole, Murakami Kei, Itami Kenichiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Rapid Access to Kinase Inhibitor Pharmacophores by Regioselective C-H Arylation of Thieno[2,3-d]pyrimidine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1547 ~ 1551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00143	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 Yamada Shuya, Kaneda Takeshi, Steib Philip, Murakami Kei, Itami Kenichiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Dehydrogenative Synthesis of 2,2 Bipyridyls through Regioselective Pyridine Dimerization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 8341 ~ 8345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201814701	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 Sakakibara Yota, Murakami Kei, Itami Kenichiro	4. 巻 24
2. 論文標題 C-H Acyloxylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 602 ~ 607
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c04030	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 Maeda Bumpei, Sakakibara Yota, Murakami Kei, Itami Kenichiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Photoredox-Catalyzed Benzylic Esterification via Radical-Polar Crossover	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5113 ~ 5117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01645	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 Maeda Bumpei, Mori Genki, Sakakibara Yota, Yagi Akiko, Murakami Kei, Itami Kenichiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Photo Induced Arylation of Carbazoles With Aryldiazonium Salts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1428 ~ 1431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202100191	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40件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 14件）

1. 発表者名 村上慧
2. 発表標題 窒素に着目した反応開発と生物活性分子の創出
3. 学会等名 ACE meeting online II (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jaehyun Jung, Yota Sakakibara, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Photoredox-catalyzed Decarboxylative Cross-coupling of Aryl Halides and Glycine
3. 学会等名 The 9th JACI/GSC Symposium (Online)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jaehyun Jung, Yota Sakakibara, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Photoredox-catalyzed direct aminomethylation towards aryl bromides: Straightforward synthesis of primary benzylamine
3. 学会等名 GTR Annual Meeting 2020 (Online)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jaehyun Jung, Yota Sakakibara, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Photoredox-catalyzed direct aminomethylation towards aryl bromides
3. 学会等名 3rd ICRDD International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jaehyun Jung, Yota Sakakibara, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Photoredox-catalyzed decarboxylative direct aminomethylation towards aryl bromides: Straightforward synthesis of primary benzylamine
3. 学会等名 IRCCS 第4回国際シンポジウム “Multidimensional control over material structure and function” (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jaehyun Jung, Yota Sakakibara, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 光レドックス触媒が駆動するハロゲン化アリールの脱炭酸型アミノメチル化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 榊原陽太, 村上慧, 伊丹健一郎
2. 発表標題 光レドックス触媒が駆動するアリール酢酸の脱炭酸型変換
3. 学会等名 ACE meeting online I
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榊原陽太, 村上慧, 伊丹健一郎
2. 発表標題 Decarboxylative transformation modulated by photocatalyst
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松原聡志、古賀義人、村上慧、伊丹健一郎
2. 発表標題 Synthesis of negatively curved polyaromatics by annulative coupling that forms an eight-membered ring
3. 学会等名 GTR Annual Meeting 2020 (Online)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上慧
2. 発表標題 Catalytic aromatic functionalization toward unexplored functional molecules
3. 学会等名 the second ACES & GDCh Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上慧
2. 発表標題 Catalytic aromatic functionalization toward unexplored functional molecules
3. 学会等名 2019 International C-H Functionalization Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上慧
2. 発表標題 有機化学が創りだす次世代機能性分子
3. 学会等名 名大MIRAI GSC第1ステージ (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上慧
2. 発表標題 Catalyst-enabling aromatic functionalization ~Annulative coupling and C-H amination~
3. 学会等名 The 2nd Hybrid Wakate Dojo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上慧
2. 発表標題 Catalyst-enabling aromatic functionalization toward synthesis of unexplored functional molecules
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jaehyun Jung, Yota Sakakibara, Kei Murakami, and Kenichiro Itami
2. 発表標題 Decarboxylative methylation of aryl halides toward the synthesis of benzylamine derivatives
3. 学会等名 The 3rd IRCCS _ The 2nd Reaction Infography Joint International Symposium: "Reaction Imaging Meets Materials Science" (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Bumpei Maeda, Genki Mori, Yota Sakakibara, Akiko Yagi, Kei Murakami, and Kenichiro Itami
2. 発表標題 Switchable sp ² /sp ³ C-H acylation of N-alkylaniline via EDA complex
3. 学会等名 The 3rd IRCCS _ The 2nd Reaction Infography Joint International Symposium: "Reaction Imaging Meets Materials Science" (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Satoshi Matsubara, Yoshito Koga, Kei Murakami, and Kenichiro Itami
2. 発表標題 Synthesis of Negatively Curved Polyaromatics by Octagon-forming Annulative Coupling
3. 学会等名 The 3rd IRCCS _ The 2nd Reaction Infography Joint International Symposium: “Reaction Imaging Meets Materials Science” (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Satoshi Matsubara, Yoshito Koga, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Synthesis of negatively curved polyaromatics by octagon-forming annulative coupling
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mizuho Uryu, Yasutomo Segawa, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Fully Fused Hexabenzocoronene Dimer: Precise Synthesis through Annulative Coupling
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yota Sakakibara, Eri Ito, Phillipa Cooper, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Photoredox-catalyzed decarboxylative functionalization of arylacetic acids
3. 学会等名 IBS-CCHF, ITbM, NSF-CCHF Joint Summer Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kei Murakami, Yoshito Koga, Satoshi Matsubara, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Synthesis of negatively curved polyaromatics by octagon-forming annulative coupling
3. 学会等名 The 47th Naito Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Bumpei Maeda, Yota Sakakibara, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Development of new HAT reagent to functionalize terminal C-H of alkyl group
3. 学会等名 NU-UoE JD and JSPS Core-to Core Joint-Workshop on "New Horizons in Chemistry and Materials Science" (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瓜生瑞穂, 平賀大都, 村上慧, 伊丹健一郎
2. 発表標題 縮環二量化反応を駆使したベンゾアセンオリゴマーの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榊原 陽太, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Synthesis of benzoate esters with photoredox catalyst
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鄭 在_, 榑原 陽太, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 光レドックス触媒が駆動するハロゲン化アリールとグリシンの脱炭酸型カップリング
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鄭 在_, 榑原 陽太, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Photoredox-catalyzed Decarboxylative Cross-coupling of Aryl Halides and Glycine
3. 学会等名 2019年度 GTR年次報告会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田 文平, 森 元気, 榑原 陽太, 八木 亜樹子, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Photoinduced C-H acylation of arylamine
3. 学会等名 2019年度 GTR年次報告会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松原 聡志, 古賀 義人, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Synthesis of negatively curved polyaromatics by octagon-forming annulative coupling
3. 学会等名 2019年度 GTR年次報告会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松原 聡志, 古賀 義人, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 環化カップリングによる八員環構造を含む多環芳香族炭化水素の合成
3. 学会等名 Exciting Organic Chemistry with Light _ GTR/ITbM Chemistry Workshop 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田 文平, 森 元気, 榊原 陽太, 八木 亜樹子, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 EDA錯体を経由するN-アルキルアニリンのスイッチング可能なsp ² /sp ³ C-Hアリール化反応
3. 学会等名 Exciting Organic Chemistry with Light _ GTR/ITbM Chemistry Workshop 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田 文平, 森 元気, 榊原 陽太, 八木 亜樹子, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Control of site selectivity of HAT reaction with bulkiness
3. 学会等名 統合物質第5回国内シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瓜生瑞穂, 瀬川泰知, 村上慧, 伊丹健一郎
2. 発表標題 パラジウム触媒を用いたクロロフェニレンの位置選択的環化カップリング反応:完全縮環HBCダイマーの合成
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松原 聡志, 古賀 義人, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Synthesis of Negatively Curved Polyaromatics by Octagon-forming Annulative Coupling
3. 学会等名 ITbM-GTR Pre-ISNA Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瓜生 瑞穂, 瀬川 泰知, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Fully Fused Hexabenzocoronene Dimer: Precise Synthesis through Annulative Coupling
3. 学会等名 ITbM-GTR Pre-ISNA Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松原 聡志, 古賀 義人, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Synthesis of Negatively Curved Polyaromatics by Octagon-forming Annulative Coupling
3. 学会等名 2019年度 GTRリトリート合宿
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田 文平, 榊原 陽太, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Development of new HAT reagent to functionalize terminal C-H of alkyl group
3. 学会等名 ITbM コンソーシアム 2019年度第3回ワークショップ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松原 聡志, 古賀 義人, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Synthesis of Negatively Curved Polyaromatics by Octagon-forming Annulative Coupling
3. 学会等名 ITbMコンソーシアム 2019年度第3回ワークショップ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松原 聡志, 古賀 義人, 村上 慧, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Synthesis of negatively curved polyaromatics by annulative coupling
3. 学会等名 GTR Annual Meeting 2021 (poster)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi Matsubara, Yoshito Koga, Kei Murakami, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Synthesis of negatively curved polyaromatics enabled by annulative coupling that forms an eight-membered ring
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (Poster) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上慧
2. 発表標題 含窒素分子の触媒的合成
3. 学会等名 第6回有機若手ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------