

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02702

研究課題名(和文)ヘテロ元素含有曲面 共役分子の材料展開

研究課題名(英文)Material applications with heteroatom containing pi-conjugated molecules

研究代表者

廣戸 聡 (Hiroto, Satoru)

京都大学・人間・環境学研究科・准教授

研究者番号：30547427

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、窒素を含む曲面 共役分子の構造や電子状態を制御することにより、曲面 共役分子特有の性質を活かした新たな機能を作り出すことを目指しました。その結果、ボウル型分子の積層構造やねじれ分子の構造・光化学特性を制御することに成功しました。特に、アザヘリセンにおける選択的な置換基変換反応を開発し、それを基にして近赤外線発光や自発分極といったこれまでにない機能を実現しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではこれまで使い道が不透明であった曲面 共役分子の材料展開における重要な知見を与える。特に、三次元構造と分子間相互作用を巧みに活用した固体中での積層構造の制御は、有機半導体だけでなく強誘電体や焦電体などこれまで有機材料にあまり活躍の場がなかった材料分野への応用可能性を広げるものである。さらに、発光性のらせん分子の創出や分子設計における知見は生体内におけるらせん化合物、DNAやRNAとの親和性を期待するものであり、遺伝子を用いた薬剤や生体中における物質の動きの可視化など生体応用への応用展開を伺う重要な知見となる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to control the structure and electronic state of curved  $\pi$ -conjugated molecules containing nitrogen elements by installing or modifying substituents, and to create new functions using the unique properties of curved  $\pi$ -conjugated molecules. As a result, control of the stacking structure of bowl-shaped molecules and control of structural and photochemical properties by substituents on twisted molecules were achieved. In particular, they developed a selective substituent conversion reaction of azahelicenes and succeeded in creating unprecedented functions such as near-infrared emission and spontaneous polarization based on this reaction.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ヘリセン 極性結晶 近赤外発光 積層制御 ラジカルカチオン

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初において、様々な曲面構造をもつ $\pi$ 共役分子(曲面 $\pi$ 共役分子)が開発され、研究が行われていた。特に、炭素材料のカーボンナノチューブやフラーレンの部分構造である、シクロパラフェニレンやバッキーボウル類縁体の合成が数多く報告された。一方で、これら自体の存在意義、すなわち独自の機能創出が問われていた。例えば、代表的なバッキーボウルであるコラヌレンにおいても、その初合成から50年以上経った時点でも材料応用に関する論文は20程度に留まっている(M. C. Stuparu *et al. Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6503.)。これは、コラヌレンの合成が多段階であることと、電子・光物性に乏しい点が挙げられる。一方、我々はこれまでの研究で、窒素を含む様々な曲面 $\pi$ 共役分子の合成に成功していた。特にらせん構造をもち優れた発光特性を示すアザヘリセンや、優れた電子供与性をもつ窒素含有ボウル型分子「アザバッキーボウル」を合成し、これらが「曲面 $\pi$ ドナー」として働くことを明らかにした。特に、アザバッキーボウルはフラーレンとの強い会合能を活用し、超分子ポリマーの形成や世界初の二光子吸収超分子の開発を実現した(*Chem. Sci.* **2018**, *9*, 819; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6336.)。さらに、酸化により安定なラジカルカチオンとなり、温度に依存して可逆的に共有結合を形成する、従来の平面分子にはない新たな機能の創出に成功した(*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4649.)。そこで我々は、アザバッキーボウルを中心にこれまで開発したヘテロ元素含有曲面 $\pi$ 共役分子の機能を最大限活用し、材料展開を行うことで曲面かつヘテロ元素による新たな材料の創出ができ、曲面 $\pi$ 共役分子の材料応用の道を切り開くことができると考え、本研究を提案した。

## 2. 研究の目的

ヘテロ元素含有曲面 $\pi$ 共役分子の材料展開には、固体状態での機能発現、および、材料展開に必要な量が供給可能な高効率合成ルートの確立が必須である。そこで研究開始当初は、我々がすでに開発し、その機能を見出している曲面 $\pi$ 共役分子である、アザヘリセンとアザバッキーボウルを基質として、1) 金属との配位結合を利用した超分子構造体の構築 2) 平面 $\pi$ アクセプター分子との複合による電場応答性半導体デバイスの作成 を目指した。さらに、研究開始当初に発見したアザバッキーボウルおよびアザヘリセンの位置選択的置換基導入反応を活用し、バッキーボウルおよびヘリセンの電子状態およびその三次元構造を制御することで、これまでの曲面 $\pi$ 共役分子があまり得意でなかった発光性材料など光化学特性を活かした材料への展開を探る。また、これらの研究と並行して、窒素以外の元素を含む曲面 $\pi$ 共役分子の新規合成経路の開発を目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では当初アザバッキーボウルのボウル構造を活用した固体中での積層構造の制御を構想し、研究を進めていた。その最中、より簡便に合成可能な $\pi$ 拡張アザヘリセンを使っても積層構造の制御が実現できる予備的な知見を見出したことから、 $\pi$ 拡張アザヘリセンにおける研究を主に推進することで、本研究の目的である曲面 $\pi$ 共役分子特有の機能性の開拓を目指すことにした。 $\pi$ 拡張アザヘリセン(**1**)は、らせん構造の外側と内側に triisopropylsilyl 基(TIPS 基)をもつ。**1**に対しCsFを用いたクロスカップリング反応を検討したところ、偶然にも外側のTIPS基のみが選択的に脱離した生成物を得た。外側あるいは内側のアルキニル基の置換基を選択的に変換できれば、化合物**1**の構造や電子物性を緻密に制御できると考え、詳細な反応条件の検討を行った。フッ素イオンソースとして $\text{Bu}_4\text{NF}$ を用い、温度による制御を検討したところ、 $0^\circ\text{C}$ での反応によって、外側のシリル基が2つ脱離した生成物**3**のみを86%の収率で得た(図1)。

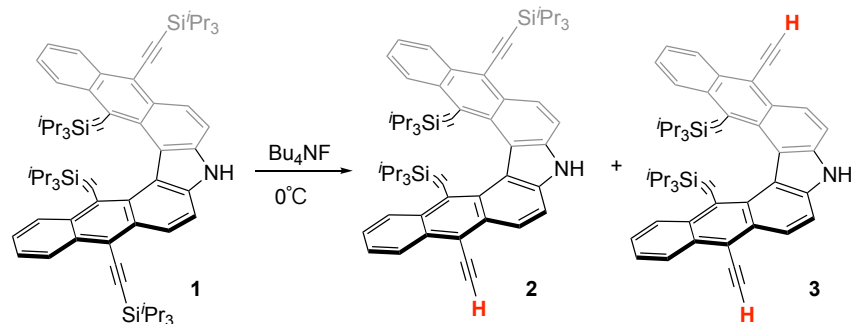


図1. アザヘリセンの位置選択的脱シリル化反応

末端に置換基をもたないアルキニル基は多彩な変換反応により様々な官能基を導入できる。そこで、上記で開発した反応を用いて $\pi$ 拡張アザヘリセンのらせん構造の内側および外側にそれぞれ様々な置換基を導入することでらせん構造に起因した新たな物性および機能性の創出を展開した。その結果、らせんの外側および内側における置換基効果が異なる性質を生み出すという新たな特性を見出し、特に内側の置換基の立体障害に起因したらせん構造のピッチ間距離の

微小な変位の検出や、金属配位における光化学特性への影響を解明した。さらに、電子求引基を導入した非対称ヘリセンにおいて結晶中での積層構造の制御を達成し、ヘリセンでは世界初の自発分極結晶の創出に成功した。

#### 4. 研究成果

##### 4-1. ヘテロ元素含有曲面 $\pi$ 共役分子の積層構造構築制御

まず、アザバッキーボウルと代表的な電子受容体であるペリレンビスイミド (PBI) を用いて検討を行った。具体的にはエチニル基を連結部位とし、アザバッキーボウルの連結位置が異なる化合物 **4** および **5** を合成した (図 2)。それぞれの吸収スペクトルは、ペリレンビスイミドとアザバッキーボウル由来の吸収の他、長波長領域に幅広い吸収が観測された。この吸収帯は極性溶媒中では強度の減少および短波長シフトが観測されたことから、電荷移動吸収帯であると示唆された。さらに、吸収スペクトルが濃度によって変化することも明らかにした。特に PBI 由来の吸収帯がブロード化したことから、高濃度条件では PBI 同士が会合していることが示唆された (図 3)。さらにこの現象について、NMR スペクトルにより更なる解析を行ったところ、高濃度条件でアザバッキーボウル由来のシグナルが高磁場シフトすることが分かった。以上の結果より、化合物 **4** および **5** は高濃度、低極性溶媒中で会合し、アザバッキーボウル同士がスタックした様式をとることを明らかにした。一方、単結晶 X 線構造解析では化合物 **4** の場合は *b* 軸に沿ってそれぞれが積み重なった、分離積層構造をとるのに対し、化合物 **5** では交互に積み重なった構造をとることを予備的に見出した。

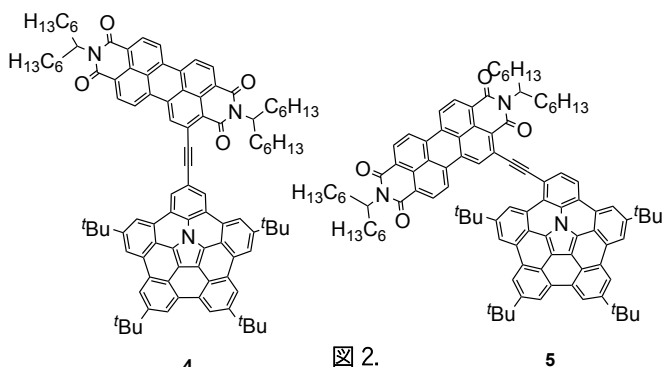


図 2.

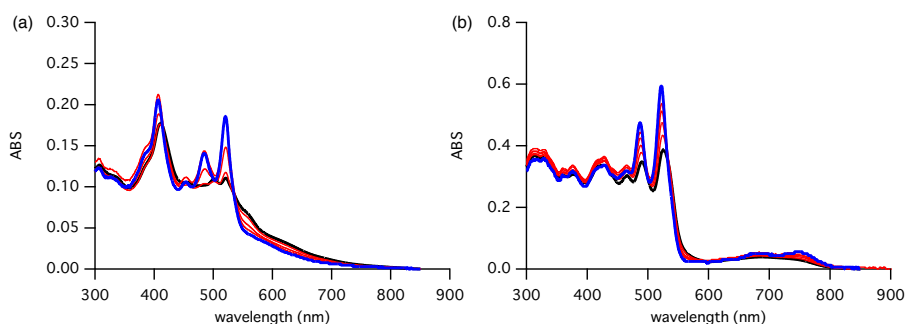


図 3. 化合物 **4**, **5** のアセトン中での温度依存性吸収スペクトル

##### 4-2. アザヘリセンの集積による自発分極結晶の創出

アザヘリセンの外側の TIPS 基の片側のみを脱離できる条件を見出し、螺旋の外側にそれぞれ電子豊富、電子不足な置換基を導入した非対称な螺旋分子の合成に成功した (図 4a)。合成した全ての生成物の吸収スペクトルおよび発光スペクトルの溶媒依存性を測定した結果、化合物が分極していることが分かった。得られた化合物の X 線構造解析では、電子求引基を導入したアザヘリセンではいずれも、二分子が平行に並ぶ構造をしていた。一方、TIPS 基をもつヘリセンでは、分子同士が順平行に並ぶ (*syn* 型) ように積層しているのに対し、3,5-di-tert-butylphenyl 基をもつヘリセンでは互いに反平行 (*anti* 型) に並び、二量体を形成していた (図 4b)。

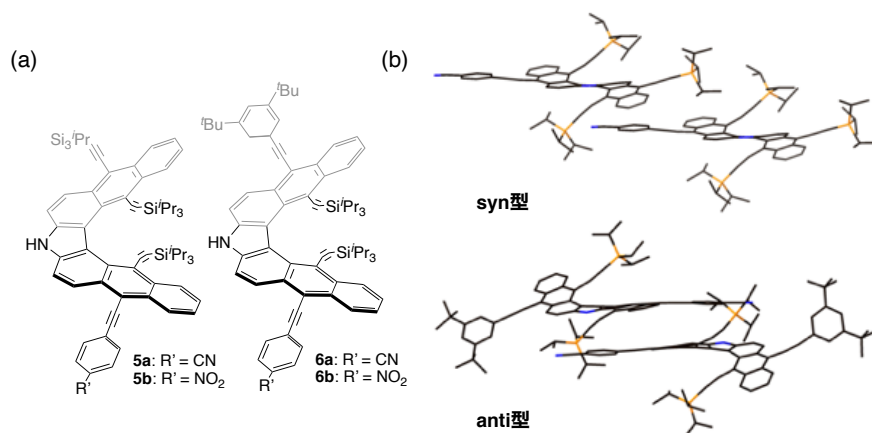


図 4. (a) 非対称アザヘリセン **5a**, **5b**, **6a**, **6b** の構造式 (b) **5a** と **6a** の結晶中での構造

次に様々な置換基をもつアザヘリセンの X 線構造解析を行った。電子求引基と TIPS 基をもつ分子はいずれも **syn 型** の構造を示した。この結果は、**syn 型** 構造の形成に、電子求引基の存在は不可欠であり、 $\pi$ - $\pi$  相互作用が積層構造形成に深く関わっていることを示唆する結果である。一方のエナンチオマーを取り出し、X 線構造解析を行い結晶全体の積層を観察したところ、カラム同士は同じ方向に並び、結晶全体として極性をもつ構造をとることが分かった。Hirshfeld 解析の結果、隣接分子の TIPS 基との CH- $\pi$  相互作用により、隣接のカラム同士の並び方が制御されていることが分かった。以上のように、置換基の電子効果および分子間相互作用を制御することで、自発分極をもつ結晶の作成に成功した。

#### 4-3. 螺旋のピッチ間の擬似変位による光化学特性への影響解明

我々が開発したアザヘリセンは螺旋の内側の置換基の立体反発により、螺旋構造を形成している。従って、この置換基の立体効果を調節することで、螺旋のピッチを制御できると考えた。実際に、外側の置換基のみを 3,5-di-*tert*-butylphenyl 基に置換した化合物 **7** と、内側の置換基も 3,5-di-*tert*-butylphenyl 基に変換した化合物 **8** を合成した。同様の手法を用いて、TIPS 基より小さい、トリエチルシリル基をもつアザヘリセンの外側の置換基を 3,5-di-*tert*-butylphenyl 基に置換した化合物 **9** を合成した。化合物 **7** と化合物 **9** の構造は X 線構造解析により、化合物 **8** は理論計算により構造を明らかにし、置換基の大きさが小さくなる **7**→**9**→**8** の順で螺旋のピッチ間距離が短くなることを明らかにした。定常状態では吸収スペクトルにおいて、化合物 **8** が他の化合物に比べて吸収帯の長波長シフトが観測された。これは  $\pi$  共役系の拡張に起因するものと示唆される。一方、螺旋のピッチ長による比較では僅かに値が変化するに留まり、構造と物性の明確な相関は見られなかった。一方、合成したアザヘリセンはいずれも、空気中においても徐々に酸化しラジカルカチオンとなることを見出した。生成した酸化種は溶液状態、空気中においても比較的安定に存在し、還元剤の添加によって中性種に変換可能であった。酸化種の吸収スペクトル測定では、中性種と比較して長波長シフトし、近赤外領域に明確なピークが観測された。化合物 **8** は他の化合物に比べて短波長シフトすることが分かった (図 5b)。このことについて理論計算を行ったところ、螺旋のピッチ間における空間的な軌道の重なりが、この光化学特性の挙動に影響していることを突き止めた。実際、内側の置換基が **7** より小さい化合物 **9** においても酸化状態において短波長シフトが観測されたことからこの解析が支持された。さらに、酸化状態の安定性について螺旋の外側の置換基の立体的な効果が重要であることを明らかにした。これらの結果は螺旋分子がその構造自体の伸縮に伴って酸化状態の光物性を変化させること、およびその原因を解明した初めてのものであり、外部刺激応答性などの螺旋分子の構造を積極的に用いた新たな機能材料の創出に繋がる重要な結果である。

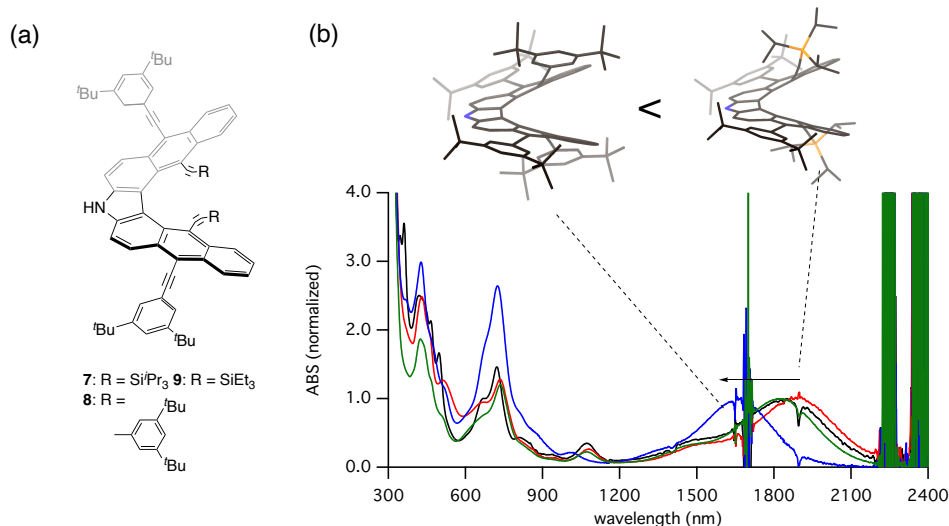


図 5. (a) 化合物 **7**, **8**, **9** の構造式 (b) **7**, **8**, **9** のラジカルカチオンの吸収スペクトル

#### 4-4. アザヘリセン-金アセチリド錯体の合成

金アセチリド錯体はアセチリド配位子の優れた  $\sigma$  供与性と少ない立体障害からりん光発光や金-金相互作用による超分子形成を示し注目されている。そこでアザヘリセンと金アセチリドを融合した新たなアザヘリセン金属錯体の合成を行った。N-Butyl 化したアザヘリセンの外側および内側にあるアルキニル基に対し、AuClPPH<sub>3</sub> を塩基性条件で作用させたところ、外側および内側の末端アセチレン部位に金が配位した錯体 **10,11** を良好な収率で得た。X 線結晶構造解析では、化合物 **11** において内側に配位したトリフェニルホスフィンとアザヘリセン骨格の立体反発によりアルキニル基が歪み、構造が非対称化していることを明らかにした。光化学測定では錯体形成により、吸収スペクトル長波長シフトと発光強度の大幅な減少が観測できた。理論計算による解析および蛍光寿命測定による失活速度の算出から、金錯体の形成により輻射失活速度が遅くな



り、特に化合物 **11** で顕著に遅くなっていることを見出した。分子軌道計算の結果から、らせんの内側にあるトリフェニルホスフィン配位子が立体障害により回転の阻害を受け、ヘリセンとの電子的な相互作用が阻害されていることが輻射失活速度に影響していることを明らかにした。このようにヘリセンにおけるらせんの内側および外側の環境における物性への影響を明らかにしたのは初めてである。

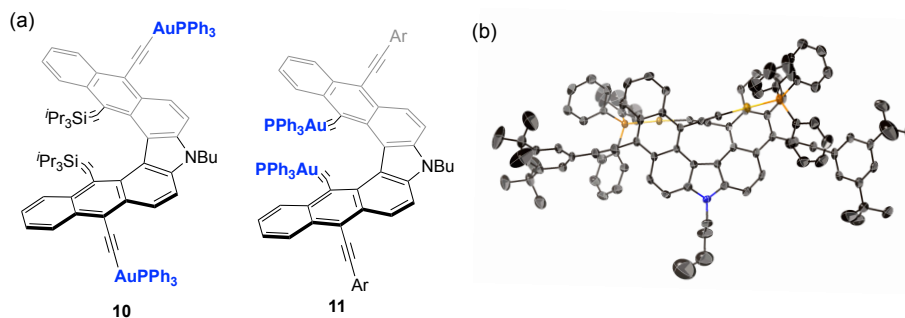


図6. アザヘリセン金アセチリド錯体 **10** および **11** の(a)構造式と(b) **11** のX線結晶構造

#### 4-5. 近赤外発光を示す $\pi$ 拡張アザヘリセン多量体

650 nm~1100 nm の波長をもつ近赤外光は生体透過性を示すため、これを吸収・発光できる有機分子は生体プローブやイメージングの色素としてその開発・研究が盛んに行われている。今回、我々は多量化して  $\pi$  共役を拡張することで近赤外領域に優れた発光を示すアザヘリセンの合成を行った。まず、脱シリル化した化合物 **2** から酸化的ホモカップリングにより二量体 **12** を合成した。この二量体に対し、室温で CsF で処理することにより選択的脱シリル化を実現した。続く酸化的ホモカップリングにより四量体 **13** の合成にも成功した。吸収スペクトル測定では、多量化に伴う吸収波長および発光波長の長波長シフトが観測され、四量体では最長波長吸収帯は 624 nm に観測された (図7)。興味深いことに、二量体、四量体では NMR スペクトルおよび発光スペクトルで溶媒依存性があることが分かった。二量体、四量体では吸収および発光スペクトルの溶媒依存性があったことから Lippert-Mataga Plot を作成したところ、直線性を示した。このことは多量化に伴い分子内電荷移動相互作用が生じることを示す。一方、発光量子収率は多量化に伴い増大し、四量体では 61% に達した。一方、円偏光発光特性は蛍光量子収率の増大に伴い減少した。このように発光波長が多量化により増強する現象はヘリセン多量体では珍しく、優れた螺旋分子材料の創出に繋がると期待できる。

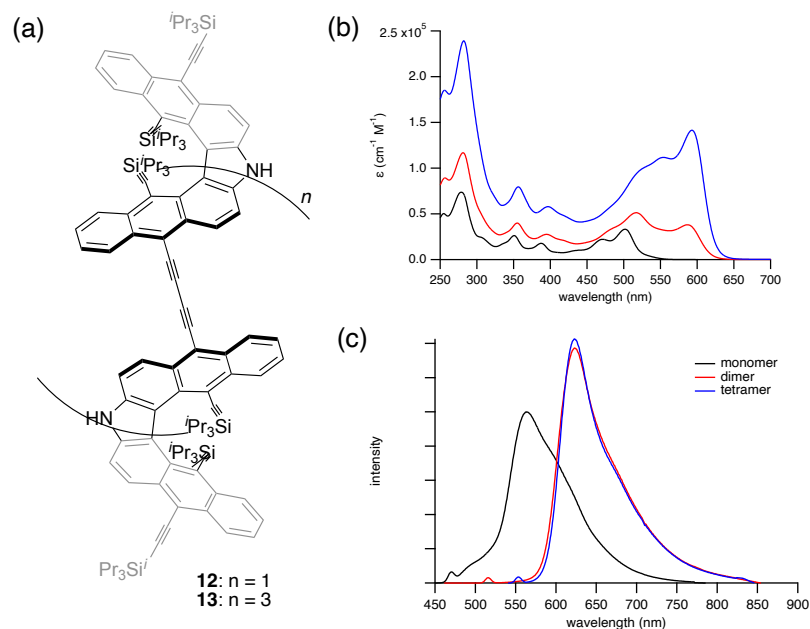


図7. (a) アザヘリセン二量体 **12**, および四量体 **13** の構造. (b) アザヘリセン単量体 **1**, 二量体 **12**, および四量体 **13** の UV 吸収スペクトル. (c) **1**, **12**, **13** の発光スペクトル

## 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 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoru Hiroto	4. 巻 93
2. 論文標題 Helical pitch dependent optical properties of -extended aza[5]helicene radical cations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1334-1338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200181	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 Satoru Hiroto	4. 巻 50
2. 論文標題 Heteroatoms in bowl-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons: Synthesis and structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1146-1155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200965	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 C. DeRosa, S. Hiroto, C. L. Fraser	4. 巻 123
2. 論文標題 Amplified Heavy-Atom Free Phosphorescence from Meta-Dimethoxy Difluoroboron -Diketonate Charge-Transfer Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 20488-20496
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.JPCC.9B05736	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 A. Ushiyama, H. Shinokubo, S. Hiroto	4. 巻 48
2. 論文標題 Regioselective desilylation of a -extended aza[5]helicene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/CL.190369	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 Hiroto Satoru, Wakita Mana, Chujo Moeko	4. 巻 17
2. 論文標題 A Strategy for Polar Crystals with Dipolar Heterohelices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202200808
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202200808	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 Hiroto Satoru, Ura Masaki	4. 巻 0
2. 論文標題 Synthesis of -extended aza[5]helicene bearing Aul-acetylide at the outside or the inside of the helix	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 154533-154533
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2023.154533	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 Hiroto Satoru	4. 巻 14
2. 論文標題 Synthesis of Functional Molecules through Oxidation of Aromatic Amines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2514-2523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900213	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18件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Electrochemistry of three-dimensional porphyrins and related compounds
3. 学会等名 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Regioselective functionalizations and properties of -extended aza[5]helicenes
3. 学会等名 the 12th Japan-Taiwan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Synthesis and redox switching properties of nitrogen-containing three-dimensional -conjugated molecules
3. 学会等名 IUPAC 15th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Effect of nitrogen atom on curved -surface: Synthesis, supramolecular and redox properties
3. 学会等名 Lecture in Academia Sinica, Taipei (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Synthesis and redox properties of heteroatom containing helical -conjugated molecules
3. 学会等名 The 18th Asian Chemical Congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Effect of nitrogen atom in bowl-shaped -surface: Synthesis, Supramolecular and redox properties of nitrogen-embedded buckybowl
3. 学会等名 Lecture in National Taiwan University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣戸 聡
2. 発表標題 窒素含有螺旋型元素ブロックの選択的官能基導入と物性制御
3. 学会等名 第68回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 脇田 真奈、廣戸 聡
2. 発表標題 置換基変換による非対称ヘリセンの合成とその物性解明
3. 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡 拓海、廣戸 聡
2. 発表標題 ジヒドロキシアントラセン一置換体の合成とその反応
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 浦 雅喜、廣戸 聡
2. 発表標題 N-アルキル置換 拡張型ヘリセン金属錯体の合成
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 廣戸 聡、脇田 真奈、中條 萌絵子
2. 発表標題 非対称 拡張アザヘリセンの合成と置換基による配列制御
3. 学会等名 第101日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 Twisted porphyrin oligomers: Beta-substituents and metal effect on their structures and electrochemical properties
3. 学会等名 239th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoru Hiroto
2. 発表標題 -Extended helical-shaped pyrroles: Synthesis and redox responsibilities
3. 学会等名 11th International conference on porphyrins and phthalocyanines (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣戸 聡
2. 発表標題 非対称 拡張元素ブロックの合成と配列制御
3. 学会等名 第70回高分子討論会（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣戸 聡、中條 萌絵子
2. 発表標題 近赤外発光を指向した 拡張アザ[5]ヘリセン多量体の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福元 政彦、廣戸 聡
2. 発表標題 非対称なアザ[5]ヘリセンの合成とその物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 戸 聡、脇田 真奈、中條 萌絵子
2. 発表標題 分極したヘリセンによる自発分極結晶の創出
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福元 政彦、廣戸 聡
2. 発表標題 非対称アザヘリセンの合成とその物性解明
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022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