

機関番号：14401  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20360362  
 研究課題名（和文） 無機固体に構築した不斉反応場を利用する実用的不斉触媒の開発  
 研究課題名（英文） Preparation of High Performance Asymmetric Catalyst Using the Regularity of the Crystalline Inorganic Solid  
 研究代表者  
 實川 浩一郎（JITSUKAWA KOICHIRO）  
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授  
 研究者番号：50235793

## 研究成果の概要（和文）：

実用的な不斉触媒として、生成物の分離が容易な固体の特性を利用した新規触媒の開発を行った。規則性無機固体の表面に不斉場を構築して目的反応を進行させる触媒システムの設計指針に基づき、固体のイオン交換能を利用する活性種の固定化と、固体をマクロリガンドとしてその周囲に不斉場を構築する方法の2種類を検討した。その結果、第一の方法については光学活性なアミン種を利用した有機触媒の固定化法を見いだした。第二の方法は固体表面に単核種を安定に存在させる方法を見いだした。

## 研究成果の概要（英文）：

Newly designed catalyst system was developed for preparation of a practical asymmetry synthesis. For preparation of the high performance asymmetric catalyst, asymmetric sphere formed on the surface of regularity inorganic solids is important. Two kinds of the system were examined based on the characteristic of crystalline solid. One was immobilization of the organic catalyst containing the optically active amines to montmorillonite through the ion exchange ability of the solid support. Another was the coordination of the surface atoms of the solid to the active center, in which the solid acted as a macroligand.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒反応・反応場・固体触媒・不斉反応・マクロリガンド・触媒設計・有機触媒

## 1. 研究開始当初の背景

触媒的不斉合成は精密合成化学の中で重要な地位を占めており、医薬品などの生理活性化合物の合成法として不可欠の手段となっている。現在の実用化された不斉触媒反応は、不斉配位子を用いた均一系金属錯体触媒

により達成されているが、この系では反応後に生成物との分離が弱点であり、また配位子の解離によって触媒が分解し、あるいは失活するなどの問題がある。これらを解決する手段として、均一系触媒で実現したC<sub>2</sub>対称光学活性配位子を用いる不斉反応を、その配位子

を担体に固定化した不均一系触媒として実施する数多くの報告があるが、触媒の安定性や寿命などの点で問題点を解消できていない。そのため固定化錯体触媒ではない、新たな発想に基づく固体触媒の開発が実用的不斉合成における不可欠の課題となっていた。

## 2. 研究の目的

固体触媒による不斉反応の研究の歴史は錯体触媒よりも古くから行なわれて来たが、一般的に固体表面は不均一であるため、単一の活性種のみを表面に生成させて反応の中間体とすることは困難であった。そのため複数の中間体が存在して、一方の光学異性体のみを与えること、すなわち高い不斉選択性を発現させることができなかった。そこで生成物との分離を念頭に置いた実用的な触媒開発をめざす本研究では、固体の欠点を解消する次の2点を中心に研究を遂行した。(1)の課題は直接に不斉反応にアプローチできる実用的固体触媒を開発するものであり、(2)の課題はより高機能触媒の開発を目指して活性中心周辺に不斉反応場を構築するための必要充分条件を検討するものである。

(1) 高い不斉認識能とそれに基づく高い不斉選択性を発現させるためには、活性点が単一であることが必要であり、新規触媒として最近急速に発達してきた有機触媒と結晶性固体とを組み合わせた有機-無機ハイブリッドシステムを開発した。

(2) 高効率・高選択的な触媒反応を環境調和条件で達成することを目指して、結晶性固体の特質である規則性表面を反応場とする新規な触媒不斉反応システムの構築を行なった。

## 3. 研究の方法

固体表面に光学異性体を生成するための一方のみの活性種を生成させることは困難であり、従来の固体触媒を用いる不斉反応では高い不斉選択性を発現できない弱点として現れていた。この問題に対して、我々は固体をハードとソフトに分類するという概念を新たに導入した。従来用いられてきた固体触媒の固体とは、金属酸化物・活性炭・ゼオライトなど、物理的に構造を変化させるのが困難なハードな化合物であった。それに対して本研究では、固体でありながら構造が可変なソフトな化合物を利用するところに特徴がある。図1に示すSi、Al、Mg等の酸化物

から形成される一部の粘土系無機化合物や層状複水合物は、4面体が酸素を介して連続的につながった層状構造をとり、その層間に電荷補償のイオンや水などの極性化合物を保持できる。この層間距離はイオンや極性化合物に応じて調整可能であり(2.4Åから10Å以上まで)、申請者らはこのような性質を有する化合物をソフトな固体とした。本研究ではソフト固体として塩基性層状化合物のハイドロタルサイトやハイドロキシアパタイトなどを用い、上記の2つの目的にしたがって調製した各種触媒を用いてその特性を、構造解析と反応解析の両面から検討した。

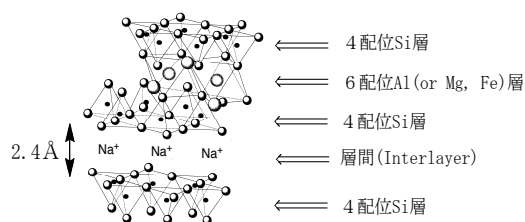


図1 ソフト固体(モンモリロナイト(Na型))の構造

## 4. 研究成果

### (1) 有機-無機ハイブリッドシステム

①構造にフレキシビリティをもつソフト固体として、カチオン性粘土鉱物として知られるモンモリロナイト(Mont)を選択し、その層間に光学活性イミダゾリン誘導体を保持した有機-無機ハイブリッド化合物を触媒として設計し合成した。この触媒を用いてシクロヘキサジエンとアクロレインの不斉Diels-Alder反応を行なったところ、収率82%不斉選択性92%で対応するカップリング化合物を得ることができた。この反応において、途中で触媒を濾過除去して濾液のみを攪拌したところ、反応が全く進行しなくなったことから、イミダゾリン化合物が液中に遊離して触媒作用を示しているのではなく、完全に固体に固定化された有機-無機ハイブリッド化合物として触媒作用を示していることが明らかになった。さらにこの触媒を反応系から回収して再使用を行なったところ、4回目の再使用においても初期調製の触媒と同じ収率不斉選択性を示し、触媒の活性および選択性を全く失わなかった。以上により、Montの層間を不斉反応場空間として利用するソフト固体と不斉有機触媒の組み合わせが、新しい触媒設計の指針となることが明らかになり、不斉Diels-Alder反応に適用可能な実用触媒を開発できた。

②不斉水酸化はすでに K. B. Sharpless らによって確立された不斉合成法が知られている均一系エポキシ化反応と比較して難易度の高い反応であり、均一系では Katsuki らによって報告されているものの、実用レベルには達していなかった。実用的な固体触媒を用いるものとしては、固定化錯体触媒に分類できる Y.Jiang らによって報告されたパラジウム微粒子を含有するウール触媒系による不斉水酸化反応以外の報告例は無い。この水酸化反応をターゲットに触媒設計を行なった。まず、Y.Jiang らの報告を参考に、新規の不斉酸化触媒を設計するためポリペプチドとソフト固体とのハイブリッド化を試みた。しかし、彼らの論文 (React. Funct. Polym. 68, 424-430(2008). 他 3 報) の実験を追試したところ、記載の結果は全く再現できず、固体触媒を用いる不斉反応の検討において参考とならないことが判明した。Y.Jiang ら以外には報告例が無いので、独自の固体不斉触媒系の構築を目指し、カチオン性の結晶性固体であるハイドロタルサイトを基体に、アニオン性ポリペプチドとのハイブリッド化を試みた。3 年間の研究期間においてハイブリッド化した触媒を得ることができた。この触媒を用いた不斉水酸化反応は未だ実現できておらず、現在触媒調製条件を検討しながら研究を進めている段階である。

## (2) 規則性表面反応場触媒システム

固体の金属活性周辺を分子レベルで精密設計することが、固体触媒を用いた新規の不斉反応場の構築につながると考え、規則性構造を有するハイドロタルサイトの特性を利用して、その表面水酸基を配位原子とする新規概念のマクロリガンド触媒を創製した。酸素原子は配位子としてハードであるとされており、まずハードな酸に分類されるバナジウムを中心金属に用いて、H S A B 則に従った新規の結合形成を試みた。バナジウムはアリル型アルコールのエポキシ化に高活性・高選択性を示すことが知られている。まず不斉酸化のモデル反応として、K. B. Sharpless らによるチタン触媒とは異なるバナジウム種による、不斉触媒反応系の設計を行なった。その結果、各種分光化学的検討からバナジウム単核種がハイドロタルサイト表面に  $V(V)$  のテトラヘドラル型の  $V(OX)_4$  種として固定化されたことが判明し、通常の溶液中に存在

する  $V(V)$  の場合の  $O=V(OX)_3$  種とは異なる構造をとることが判明した。結晶性無機固体の表面および層間のイオン場および極性場を利用して新規な活性反応場を構築したため、従来不可能であった構造の触媒活性種を形成できたものと考えられる。この活性種はアミド化合物の脱水によるニトリル化合物の生成に高活性を示し、今まで存在しなかった新しい概念の触媒を創成することができた。現在新規不斉酸化反応への展開をめざして、この単核バナジウム活性中心周辺の不斉反応場の構築を行なっている段階である。

さらに単核種による不斉誘導とは異なる概念を固体表面で実現すべく、①の(ii)と同じ考え方で不斉反応を目指すことにしたが、その前段階としてナノ粒子を固体表面で安定化させ得る触媒を開発した。金・銀・銅のいわゆるオリンピックメダル金属を用い、それらの金属イオン種をマクロリガンド法で固体表面に固定化した後、アルコールまたは水素で還元してナノ微粒子を調製した。通常、ナノメートルサイズの金属微粒子はその表面が活性であるために自己凝集をおこして粒子成長し、ナノサイズのままで安定化させることが困難であるため、界面活性剤などの凝集防止剤を共存させる必要があった。しかしこの存在は触媒表面を保護するために反応における阻害要因であり、その固体表面が凝集阻害能力をもつソフト固体であるハイドロタルサイトを用いることによって、この問題点をクリアして新規触媒を開発できた。本研究ではこのようにして開発した金・銀・銅のナノ粒子触媒を用いてその触媒活性を検討し、酸素原子の出し入れ (官能基変換反応としてみた場合には酸素化反応と脱酸素化反応) に活性を持つことを明らかにした。

以上、高活性高選択性を誘起するために必要な不斉認識能を発現する固体触媒の表面活性中心付近の相互作用を解明してきた。その知見は、国内外の学会で発表した他、下記に記載した 18 報の論文として報告した。(本研究に関連しない論文は 9 件) それらの知見をもとに、現在さらに固体触媒による不斉酸化反応までを実現できる実用的不斉触媒の開発のための、ハイブリッド系触媒の設計方針の確立を目指している。

## 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 27 件)

- ① Kaneda, K.; Hara, T.; Hashimoto, N.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K., Creation of a Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework as an Active Heterogeneous Base Catalyst for Michael Reactions in Water, *Catal. Today* 誌、査読有、152 巻、(2010)、93-98
- ② Nagashima, K.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Creation of High-Valent Manganese Species on Hydrotalcite and Its Application to Catalytic Aerobic Oxidation of Alcohols, *Green Chem.* 誌、査読有、12 巻、(2010)、2142-2144
- ③ Sueoka, S.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Supported monomeric vanadium catalyst for dehydration of amides to form nitrile, *Chem. Commun.* 誌、査読有、46 巻、(2010)、8243-8245
- ④ Kaneda, K.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K., Development of Heterogeneous Olympic Medal Metal Nanoparticle Catalysts for Environmentally Benign Molecular Transformations Based on the Surface Properties of Hydrotalcite, *Molecules* 誌、査読有、15 巻、(2010)、8988-9007
- ⑤ Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mikami, Y.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Supported Gold and Silver Nanoparticles for Green Catalytic Deoxygenation of Epoxides into Alkenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌、査読有、49 巻、(2010)、5545-5548
- ⑥ Mikami, Y.; Ebata, K.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Oxidant-Free Lactonization of Diols Using Hydrotalcite-Supported Copper Catalysts, *Heterocycles* 誌、査読有、80 巻、(2010)、855-861
- ⑦ Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Supported Gold Nanoparticles as a Reusable Catalyst for Synthesis of Lactones from Diols Using Molecular Oxygen as an Oxidant under Mild Conditions, *Green Chem.* 誌、査読有、11 巻、(2009)、793-797
- ⑧ Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols Using a Hydrotalcite-Supported Gold Nanoparticle Catalyst, *Adv. Synth. Catal.* 誌、査読有、351 巻、(2009)、1890-1896
- ⑨ Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Supported Gold Nanoparticle Catalyst for the Selective Oxidation of Silanes to Silanols in Water, *Chem. Commun.* 誌、査読有、(2009)、5302-5304
- ⑩ Yagyu, T.; Yano, K.; Kimata, T.; Jitsukawa, K., Synthesis and Characterization of a Mn(III) Complex with a Tetradentate N-Heterocyclic Carbene Ligand, *Organometallics* 誌、査読有、28 巻、(2009)、2342-2344
- ⑪ Mizugaki, T.; Kibata, T.; Ota, K.; Mitsudome, T.; Ebitani, K.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Controlled Synthesis of Pd Clusters in Subnanometer Range Using Poly(propylene imine) Dendrimers, *Chem. Lett.* 誌、査読有、38 巻、(2009)、1118-1119
- ⑫ 末岡祥一郎・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、ハイドロタルサイトをマクロリガンドとするバナジウム触媒を用いたアミドからニトリルへの高効率脱水反応、*触媒* 誌、査読無、51 巻、(2009)、450-452
- ⑬ Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Mori, H.; Arita, S.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Supported silver nanoparticle catalyst for selective hydration of nitriles to amides in water, *Chem. Commun.* 誌、査読有、(2009)、3258-3260
- ⑭ Okumura, T.; Watanabe, S.; Yagyu, T.; Takagi, H.; Fukushima, Y.; Masuda, H.; Jitsukawa, K., Selectivity control of oxygen transfer reactions catalyzed by the ruthenium complex with monodentate oxygen or nitrogen ligand bound to FSM, *J. Mol. Catal. A* 誌、査読有、307 巻、(2009)、51-57
- ⑮ Mitsudome, T.; Nose, K.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Reusable montmorillonite-entrapped organocatalyst for asymmetric Diels-Alder reaction, *Tetrahedron Lett.* 誌、査読有、49 巻、(2008)、5464-5466
- ⑯ Mitsudome, T.; Arita, S.; Mori, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Supported Silver Nanoparticles-Catalyzed Highly Efficient Oxidation of Phenylsilanes to Silanols in Water, *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌、査読有、47 巻、(2008)、7938-7940

- ⑰ Mizugaki, T.; Murata, M.; Fukubayashi, S.; Mitsudome, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., PAMAM Dendron-stabilized Palladium Nanoparticles: Effect of Generation and Peripheral Groups on Particle Size and Hydrogenation Activity, *Chem. Commun.* 誌、査読有、(2008)、241-243
- ⑱ Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Funai, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanocluster Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌、査読有、47 巻、(2008)、138-141
- [学会発表] (計 45 件)
- ① 實川浩一郎、後周期遷移金属ナノ粒子触媒を用いた選択的な官能基変換反応、触媒学会西日本地区第1回触媒化学研究発表会 (招待講演)、2011.1.14、大阪大学
- ② Mizugaki, T.; Al-Amsyar, S. M.; Mitsudome, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Synthesis of alkyl lactates from triose catalyzed by reusable solid acids using montmorillonite, *Pacificchem 2010*, 2010.12.15-20, Honolulu, USA
- ③ Sueoka, S.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Highly efficient dehydration of amides to nitriles catalyzed by vanadium-grafted hydrotalcite, *Pacificchem 2010*, 2010.12.15-20, Honolulu, USA
- ④ 関崇宏・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、高結晶性ハイドロタルサイト表面固定化ルテニウム触媒を用いた高効率アルコール酸化反応、第3回触媒表面化学研究発表会、2010.10.15、関西大学
- ⑤ Sueoka, S.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Vanadium oxide grafted on hydrotalcite as a highly efficient catalyst for the dehydration of amides, 7th International Vanadium Symposium, 2010.10.6-9, Toyama, Japan
- ⑥ 満留敬人・三上祐輔・能島明史・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、オリンピック金属ナノ粒子触媒を用いた環境調和型官能基変換反応、第106回触媒討論会、2010.9.15-18、山梨大学
- ⑦ Mikami, Y.; Noujima, A.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Completely Chemoselective Reduction of Nitroaromatics Using a Hydrotalcite-Supported

Silver Nanoparticle Catalyst, 3rd Int. IUPAC Conference on Green Chemistry, 2010.8.16-22, Ottawa, Canada

⑧ Kaneda, K.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K., High Performance Catalysts Using Olympic Metal Nanoparticles for Green Organic Synthesis, *Frontiers of Chemistry: From Molecules to Systems 国際会議*, 2010.5.20-26, Paris, France

⑨ 関崇宏・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、効率的アルコール酸化を可能にする結晶性ハイドロタルサイト表面固定化ルテニウム触媒の開発、日本化学会第90春季年会、2010.3.26-29、近畿大学

⑩ 江端香織・三上祐輔・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、ハイドロタルサイト固定化銅ナノ粒子触媒を用いたジオールの脱水素による効率的なラクトン合成反応、第90回日本化学会春季年会、2010.3.26-29、近畿大学

⑪ 三上祐輔・江端香織・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、アルコールの液相脱水素反応におけるハイドロタルサイト固定化銅ナノ粒子触媒の開発、第105回触媒討論会、2010.3.24-25、京都テルサ

⑫ 實川浩一郎、マクロリガンド触媒、触媒学会触媒講演会 (招待講演)、2010.1.22、愛媛大学

⑬ 能島明史・三上祐輔・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、分子状酸素を酸化剤としたジオールからの選択的ラクトン合成におけるハイドロタルサイト固定化金ナノ粒子触媒の開発、第42回酸化反応討論会、2009.11.14-15、東北大学

⑭ 満留敬人・能島明史・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、ハイドロキシアパタイト固定化金属ナノ粒子触媒による水中での選択的シラン酸化反応、第104回触媒討論会、2009.9.27-30、宮崎シーガイア

⑮ 能島明史・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、ハイドロタルサイト固定化金ナノ粒子触媒による効率的アルコール酸化反応、第104回触媒討論会、2009.9.27-30、宮崎シーガイア

⑯ 満留敬人・能島明史・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、ハイドロキシアパタイト固定化金属ナノ粒子触媒による水中での選択的シラン酸化反応、第104回触媒討論会、2009.9.27-30、宮崎シーガイア

- ⑰ 三上祐輔・江端香織・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、アルコールの高効率液相脱水素反応における固定化銅ナノ粒子触媒の開発、第 104 回触媒討論会、2009.9.27-30、宮崎大学
- ⑱ 實川浩一郎 (依頼講演)、環境調和型有機合成反応に展開できる複合系ナノ粒子触媒の開発、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、日本大学
- ⑲ 有田修介・三上祐輔・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、水中での芳香族シラン酸化反応を触媒するハイドロキシアパタイト固定化 Ag ナノ粒子の開発、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、日本大学
- ⑳ 水野裕樹・柳生剛義・實川浩一郎、ハイドロタルサイトをマクロリガンドとして用いた La 触媒によるエステル交換反応、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、日本大学
- ㉑ 橋本典史・高橋佑輔・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、ハイドロキシアパタイト固定化 Pd ナノ粒子触媒を用いたキノリン類の選択的水素化反応、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、日本大学
- ㉒ 三上祐輔・森晴彦・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、ハイドロキシアパタイト固定化銀ナノ粒子触媒による環境調和型ニトリル水和反応、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、日本大学
- ㉓ 木畑貴行・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、ポリアミンデンドリマーを用いたサブナノ Pd クラスター触媒の構成原子数制御法の開発、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、日本大学
- ㉔ 末岡祥一郎・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣、アミドからニトリルへの高効率脱水反応を触媒するバナジウム固定化ハイドロタルサイトの開発、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、日本大学
- ㉕ 水垣共雄・木畑貴行・満留敬人・實川浩一郎・金田清臣、デンドリマー内部空間を利用したサブナノ Pd クラスター触媒の構成原子数制御、第 102 回触媒討論会、2008.9.23-26、名古屋大学
- ㉖ 満留敬人・三上祐輔・森晴彦・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣 他、ハイドロキシアパタイト固定化銀ナノ粒子触媒によるニトリルの環境調和型水和反応、第 102 回触媒討論会、2008.9.23-26、名古屋大学

[その他]

ホームページURL：  
<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

實川 浩一郎 (JITSUKAWA KOICHIRO)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授  
研究者番号：50235793

### (2) 研究分担者

水垣 共雄 (MIZUGAKI TOMOO)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
研究者番号：50314406

### (3) 連携研究者

満留 敬人 (MITSUDOME TAKATO)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号：00437360