

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05475

研究課題名(和文) 拡張トリチルラジカル誘導体の動的挙動が生み出す機能の開拓

研究課題名(英文) Exploring new functional properties induced from the dynamic behavior of pi-extended trityl radical derivatives

研究代表者

西内 智彦 (NISHIUCHI, TOMOHIKO)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：10706774

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では代表的なラジカルの一つであるトリチルラジカルが有するプロペラ構造およびプロペラ構造の反転や二量化形成といった動的挙動に注目して、分子内のスピン密度分布の局在化・非局在化を利用した様々な物性を発現しうるシステムの構築を当初の目的とした。一方で本研究を通して、トリチル骨格に高い芳香環を置換した各種化合物でこれまでに見出されていなかった分子骨格の様々な動的挙動と熱、圧力や機械的刺激に応じて光学特性や磁気特性を変化させる外部刺激応答性を見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い芳香環を密接させてある基本骨格に複数導入することは、有機合成上困難を伴うことが多く、そのような化合物群の合成例は限られていた。一方で本研究ではこれまで研究者自身が培ってきた芳香環密集型化合物の合成技術を駆使し、様々な外部刺激に容易に反応するトリチル骨格を基盤に持つ多くの新奇化合物の合成に成功した。特に擦るといった簡単な機械的刺激によって、閉殻種から三重項の開殻種へと変化する化合物は報告例がほとんどなく、スピン特性を容易に変化させることのできる有機量子材料など、今後発展が大いに見込まれる研究分野への活用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The initial aim of this research work was to construct a system that can manifest various physical properties by utilizing the localization and delocalization of the spin density distribution on a molecule. For this purpose, I focused on the propeller structure of the trityl radical, one of the representative π -radicals, and its dynamic behavior, such as propeller structure inversion and dimerization formation. On the other hand, through this research, I could find that various dynamic behaviors of the molecular skeleton that had not been found before in various trityl derivatives with bulky aromatic rings, as well as external stimulus responsiveness that changes optical and magnetic properties in response to thermal, pressure and mechanical stimuli.

研究分野：構造有機化学

キーワード：トリチルラジカル 動的挙動 構造変化 外部刺激応答 トリチルカチオン 固体発光 三重項

1. 研究開始当初の背景

三つのフェニル基を有するトリチルラジカルは、1900年に Gomberg によって初めて報告された比較的安定な π ラジカルで、三回対称性を持つプロペラ構造を有しており、溶液中で head-to-tail 型の非対称な σ -ダイマーを形成する動的挙動を示すことが知られている(図 1)。この発見により有機ラジカルの研究は飛躍的に進み、現在ではトリチルラジカルを主骨格に持つ化合物を用いた動的核偏極法(DNP)や発光(EL)素子への応用も進んでいる(図 2)。しかしながら、無置換のトリチルラジカルは酸素や水に対して依然高い反応性を有しているため、DNP や EL 素子に使用されるトリチルラジカル誘導体はいずれも分子中心の sp^2 炭素周辺を嵩高くして速度論的に安定化させた化合物であり、その特徴の一つであるプロペラ構造の反転や二量化形成といった動的挙動を物性に生かすことができていない。動的挙動を有する有機ラジカル上の不対電子は、分子構造を反映して全体に非局在化または一部分に局在化し、それに応じて反応性・光学特性・二量化反応様式 (σ 結合もしくは π 結合) が異なることが期待される。従って、 π ラジカルの**分子構造の変化を伴う動的挙動とスピ密度分布の変化を組み合わせ、それを任意にコントロールすることができれば多様な物性を発現させる事が可能**となり、磁気特性・光物性の ON-OFF や二量化反応を基にした超分子ポリマー形成・開裂など様々な材料開発のきっかけにも繋がると考えた。

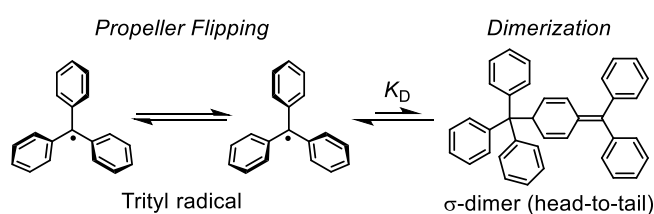


図 1. トリチルラジカルの構造と動的挙動

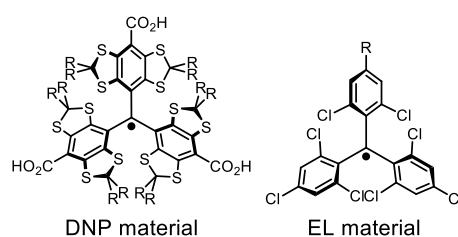


図 2. DNP および EL 素子として利用されるトリチルラジカル誘導体

2. 研究の目的

本研究はトリチルラジカル誘導体が持つプロペラ構造ならびに動的挙動に注目して、**分子内のスピ密度分布の局在化・非局在化を利用した様々な物性を発現しうるシステムの構築**を目指した。具体的な分子設計として、 π 拡張を施すことで熱力学的安定化を付与し、立体的な保護による速度論的安定化を可能な限り減らした単離可能なラジカル化合物の合成を行い、主として二つのテーマを掲げ π ラジカルの動的挙動が生み出す物性の解明を試みた(図 3)。

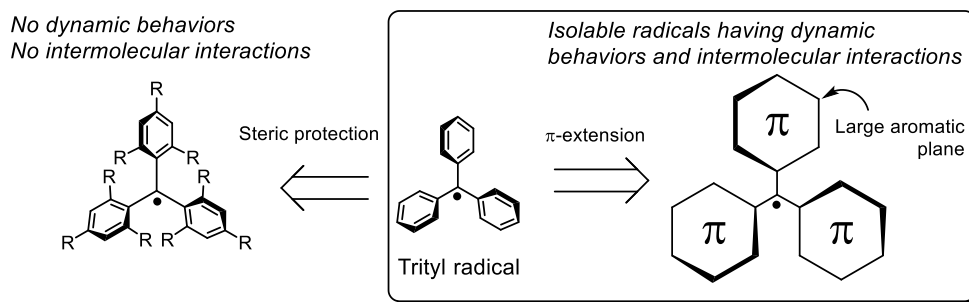


図 3. 本研究におけるトリチルラジカル誘導体の分子設計指針

3. 研究の方法

① 多段階の構造変化が醸し出す電子・磁性スイッチングシステムの構築

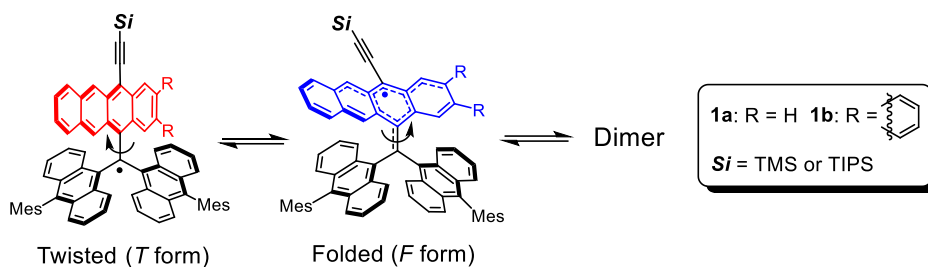


図 4. 高次アセン骨格を有する π 拡張 TAntM ラジカル誘導体

トリ (9-アントリル) メチル(TAntM)ラジカルの一つのアントラセン(Ant)骨格を高次アセンであるテトラセン(**1a**)やペンタセン(**1b**)に置換した化合物であり、一部の芳香環を拡張し分子骨格を非対称化させることで不対電子が中心 sp^2 炭素に局在化した構造だけでなく芳香環上へ非局在化した構造も安定に取り得る分子設計とした (図 4)。アセチレン骨格の導入は、熱力学的安定化の付与とアセン上の高さを減らし、二量化形成といった分子間相互作用を促進するためである。**1a**, **1b** は溶媒や温度によってスピン密度分布を変化させ *T* 体、*F* 体、二量体の存在比率が変化することが予想されたため、溶液状態におけるその動的挙動を各種スペクトル測定 (UV-vis, ESR 測定など) から解明を予定した。固体状態について、結晶化の際には結晶多形としてそれぞれの構造が別々に析出することが考えられ、すりつぶしといった機械的刺激による構造変化をもたらす物性コントロールも期待した。以上、溶液状態・固体状態における構造変化によって生じる様々な電子物性・磁気物性の変化について詳細に評価し、多段階のスイッチングシステムの構築を期間内に予定した。

② ヘリカル構造を有するラジカル一次元集積体の構築

図 5 に示す **2a**, **2b** は、ヘキサベンゾコロネン(HBC)という非常に広い π 平面を有することで分子全体に不対電子を非局在化させ大きな熱力学的安定性を有すると期待した。これにより分子間における HBC 骨格同士に働く強い π - π 相互作用にさらにスピン-スピン相互作用も持つと考えられ、これまでの PAH を利用した自己集積体よりも密に集積した一次元集積体の構築を考案した。まずは **2a** およびそのラジカル一次元集積体の光物性・磁性を UV-vis, ESR, SQUID 測定などから解明を目指した。さらに **2a** に対してキラルなアルキル鎖を有する **2b** もしくは **2c** を数%添加することでラジカル一次元集積体のキラル誘導を行い、プロペラ構造の反転挙動によって簡便に *P* 体・*M* 体の両ヘリカル構造を有するラジカル一次元集積体の作り分けを予定した。このとき一次元集合体に、多数の磁気相転移や巨大な非線形磁化率といったキラル磁性体の性質が発現するかという点に非常に興味を持ち、期間内にはこの点まで含めて物性の評価を予定した。

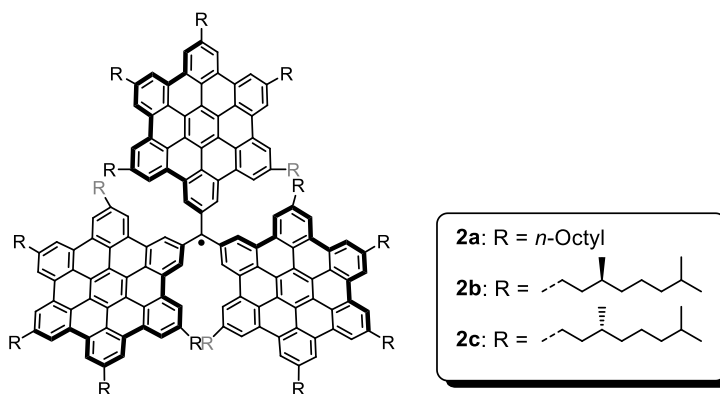


図 5. HBC 骨格からなる π 拡張トリチルラジカル誘導体

4. 研究成果

① 多段階の構造変化が醸し出す電子・磁性スイッチングシステムの構築

1a, 1b のシリルエチニル基がメシチル基 (Mes) に置き換わった化合物 T-DAntM および P-DAntM ラジカルについて合成し、電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行ったところ、T-DAntM ラジカルは一本のシグナルを与えたのに対し P-DAntM ラジカルは大きく三本に割れた複雑なシグナルを与えた (図 6)。これはアセン骨格の π 拡張に応じて、T-DAntM ラジカルでは中心の sp^2 炭素に局在化していたのに対し P-DAntM ラジカルはペンタセン骨格上に非局在化したことを示唆する。量子化学計算によって高次アセン骨格と結合する単結合のねじれ角と構造の安定化エネルギーの相関を見積もったところ、T-DAntM ラジカルは $\theta = 20 \sim 45^\circ$ の幅広い角度で安定なエネルギーをとるが、P-DAntM ラジカルは $\theta = 20 \sim 25^\circ$ とねじれ角の小さい狭い領域で安定構造をとることが分かり、実験を支持する結果が得られた (図 7)。各ラジカルについて固体状態における刺激応答性の有無を検討したが、T-DAntM ラジカルは幅広いねじれ角で安定構造をとるため吸収スペクトルに明確な変化を確認できず、P-DAntM ラジカルは空気下で徐々に分解する反応性を示すため検討が難しかった。一方で、カチオン状態の単結合のねじれ角と構造の安定化エネルギーの相関を量子化学計算で見積もったところ、ラジカルの状態よりもより捻じれた状態の構造の方が安定になりやすい傾向がみられた。これは酸化還元により分子のねじれ角の分布をコントロールできることを意味しており、今後その詳細を検討する。

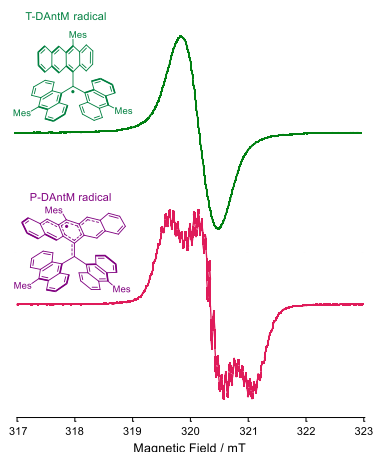


図 6. T-DAntM(上)と P-DAntM(下)ラジカルの ESR スペクトル

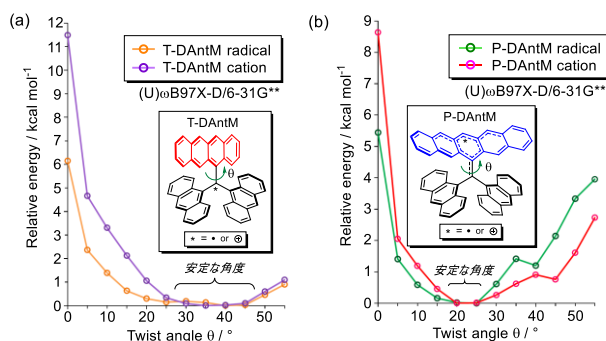


図 7. ねじれ角 θ に対する相対エネルギー (kcal mol^{-1}) (a) T-DAntM, (b) P-DAntM ラジカルとカチオン

② ヘリカル構造を有するラジカル一次元集積体の構築

まず ^tBu 基で保護された三つの HBC 骨格を持つ π 拡張トリチルラジカル **2** を合成し、その基礎物性を調べた。ESR 測定により、不対電子は中心 sp^2 炭素に直結する六員環上まで非局在化しており、可視紫外吸収(UV-vis)スペクトルではトリチルラジカル誘導体に特徴的な長波長側の弱い禁制遷移と短波長側の強い許容遷移を確認できた (図 8)。しかしながら **2** は非常に高い反応性を有しており、**2** の溶液を空気に曝しただけで速やかに分解する、研究計画当初の予想とは異なる結果を得た。その理由について考察したところ、HBC 上に不対電子が広く非局在化すると HBC 上において安定な 6π 電子を有する六員環の数(Clair sextet)を減らすことに繋がると判明した。この知見は、新奇 π 拡張型のトリチルラジカル誘導体を合成する上で非常に重要な分子設計指針になると考えている。

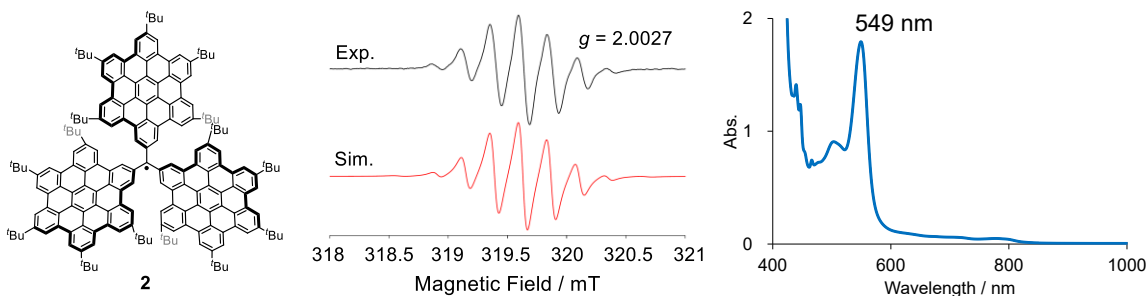
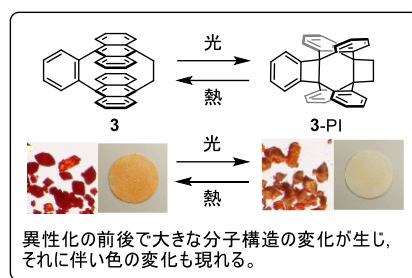


図 8. 化合物 **2** の構造(左)、ESR スペクトル(中央)と UV-vis スペクトル(右)

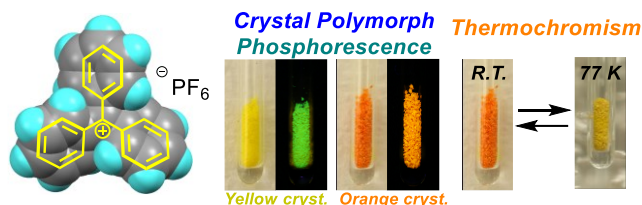
③その他の研究成果

上記①②の研究を進める中で、当初の計画にはなかったもののトリチル骨格を基本に持つ様々な構造の分子において、その分子骨格を反映した独特な性質および多様な外部刺激応答性を見出す事に成功した。以下にその成果を記述する。

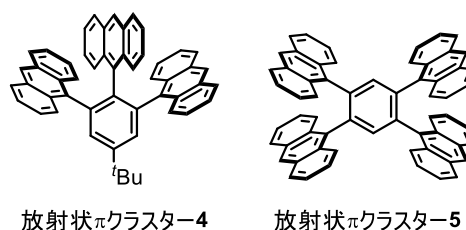
(a) 密接した環状アントラセン(Ant)二量体 **3** を合成したところ、光照射することで光二量体 **3-PI** を溶液状態のみならず固体状態においても与え、70°C程度の比較的温和な熱で容易に **3** に戻ることを見出した。また異性化の前後で分子構造が大きく変化するため、その結晶は光照射によって飛び跳ねる光サリエント効果と呼ばれる珍しい現象を示した。さらに **3** の Ant が密接した空間には、弱いながらも常磁性環電流が流れる積層型反芳香族性を示す事を見出した。



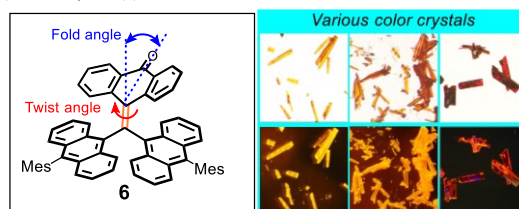
(b) トリチルラジカルの一電子酸化体であるトリチルカチオンは 1901 年に合成された最も古いカチオン種であるが、これまでその発光挙動について調べられてこなかった。今回偶然にもトリチルカチオンの結晶が黄色とオレンジの多形を与え強い固体発光を示す事、オレンジ結晶が低温で黄色く変化するサーモクロミズムを示す事、そしてりん光発光を示す事を初めて報告した。



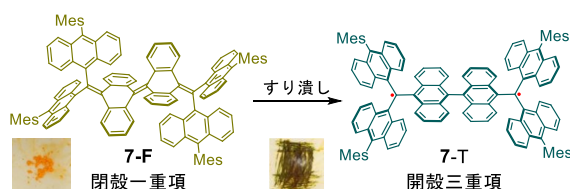
(c) Ant 骨格をベンゼン環の隣接位に複数導入した放射状 π クラスタ **4**, **5** の合成に成功した。 **4**, **5** は結晶中において分子間で Ant 骨格同士が π - π , CH- π 相互作用して二次元構造を構築する興味深い性質を有していた。そして光照射によって光異性をし、**5** においては 1.700 Å を超える非常に長い C-C 単結合を有することが分かった。



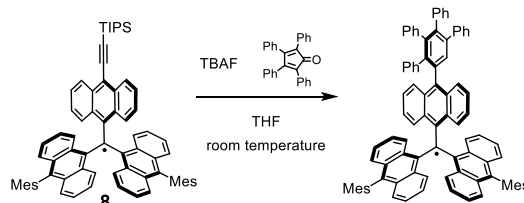
(d) トリ(9-アントリル)メチル(TAntM)ラジカルの前駆体 **6** が、立体的にフラストレーションを持った C=C 二重結合を有し、容易に二重結合周りのねじれ角・折れ曲がり角が変化する。そのため、再結晶溶媒を変えるだけで様々なねじれ角・折れ曲がり角を持ち、同一化合物でオレンジ色～暗赤色まで示す結晶を与えることを見出した。



(e) TAntM ラジカルを二量化させた **7** は、オレンジ色の固体 **7-F** で得られ閉殻種が安定構造として得られるが、この固体をすり潰すと緑色に変化し、固体状態では室温大気中で緑色の退色はみられなかった。各種測定からこの緑色固体は三重項状態をとる **7-T** であることが分かり、単純な外部刺激で安定な三重項種を生成する、すなわち磁気特性をコントロールできることを見出した。



(f) TAntM ラジカルを持つ非常に高い安定性に注目し、TIPS アセチレンを導入した **8** を合成した。 **8** は従来の炭化水素ラジカルでは困難であったラジカル状態においても有機化学反応を進めることを可能とし、TAntM ラジカルを官能基として他の分子骨格へ導入する機能性材料としての展開への足掛かりを築くことが出来た。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Sotome Hikaru, Fukuuchi Risa, Kamada Kenji, Miyasaka Hiroshi, Kubo Takashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Optical nature of non substituted triphenylmethyl cation: Crystalline state emission, thermochromism, and phosphorescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Aggregate	6. 最初と最後の頁 e126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/agt2.126	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Sotome Hikaru, Shimizu Kazuto, Miyasaka Hiroshi, Kubo Takashi	4. 巻 28
2. 論文標題 1,2,3 Tri(9-anthryl)benzene: Photophysical Properties and Solid State Intermolecular Interactions of Radially Arranged, Congested Aromatic Planes**	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202104245
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202104245	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 Nishiuchi Tomohiko, Ishii Daisuke, Aibara Seito, Sato Hiroyasu, Kubo Takashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis, properties and chemical modification of a persistent triisopropylsilylethynyl substituted tri(9-anthryl)methyl radical	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3306 ~ 3309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cc00548d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tomohiko Nishiuchi, Kazuki Kisaka, Takashi Kubo	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis of Anthracene Based Cyclic Clusters and Elucidation of their Properties Originating from Congested Aromatic Planes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5400-5406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202013349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Aibara Seito, Yamakado Takuya, Kimura Ryo, Saito Shohei, Sato Hiroyasu, Kubo Takashi	4. 巻 28
2. 論文標題 Sterically Frustrated Aromatic Enes with Various Colors Originating from Multiple Folded and Twisted Conformations in Crystal Polymorphs**	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202200286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202200286	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 Nishiuchi Tomohiko, Aibara Seito, Sato Hiroyasu, Kubo Takashi	4. 巻 144
2. 論文標題 Synthesis of -Extended Thiele's and Chichibabin's Hydrocarbons and Effect of the - Congestion on Conformations and Electronic States	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7479 ~ 7488
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c02318	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Takeuchi Shino, Makihara Yuta, Kimura Ryo, Saito Shohei, Sato Hiroyasu, Kubo Takashi	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthesis, Properties, and Intermolecular Interactions in the Solid States of -Congested X-Shaped 1,2,4,5-Tetra(9-anthryl)benzenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1591 ~ 1599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220257	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Makihara Yuta, Kishi Ryohei, Sato Hiroyasu, Kubo Takashi	4. 巻 36
2. 論文標題 Stacked antiaromaticity in the congested space between the aromatic rings in the anthracene dimer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physical Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e4451
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/poc.4451	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 Tanabe Yoichi, Ito Yoshikazu, Sugawara Katsuaki, Jeong Samuel, Ohto Tatsuhiko, Nishiuchi Tomohiko, Kawada Naoaki, Kimura Shojiro, Aleman Christopher Florencio, Takahashi Takashi, Kotani Motoko, Chen Mingwei	4. 巻 34
2. 論文標題 Coexistence of Urbach Tail Like Localized States and Metallic Conduction Channels in Nitrogen Doped 3D Curved Graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2205986 ~ 2205986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202205986	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 Nishiuchi Tomohiko, Uchida Kazuyuki, Kubo Takashi	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis and structural evaluation of closed-shell folded and open-shell twisted hexabenz[5.6.7]quinarene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC02157B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 西内智彦・五月女光・福内理沙・鎌田賢司・宮坂博・久保孝史
2. 発表標題 無置換トリフェニルメチルカチオンの結晶状態における特異な光学物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 濱崎誠士・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 ヘキサベンゾコロネンで 拡張したトリチルラジカルの合成と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井大介・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 高次アセン骨格を有する 拡張型トリチルラジカルの合成と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 濱崎誠士・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 ヘキサベンゾコロノンで 拡張したトリチルラジカルの合成と物性
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 石井大介・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 ペンタセン骨格を有する 拡張型トリチルラジカルの構造と物性
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 槇原優太・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 密接した環状ペンタセン二量体の合成検討と特異な電子物性
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 西内智彦・相原星斗・清水克哉・山角拓也・齊藤尚平・佐藤寛泰・久保孝史
2. 発表標題 折れ曲がり構造とねじれ構造が共存した過密集型エチレンの構造と物性
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長町伸宏・西内智彦・佐藤和信・久保孝史
2. 発表標題 窒素原子を導入した 拡張型トリフェニルメチルラジカルの合成と物性
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井大介・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 トリイソプロピルシリルエチニル基を導入したトリアントリルメチルラジカル誘導体の合成と性質
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 西内智彦・相原星斗・久保孝史
2. 発表標題 アントリル骨格で 拡張したThiele's炭化水素の合成と性質
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 相原星斗・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 アントリル骨格で 拡張したChichibabin's炭化水素の合成と性質
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 赤澤勇樹・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 アントラセン骨格を基盤としたラダー状 クラスタ分子の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 槇原優太・西内智彦・岸亮平・久保孝史
2. 発表標題 高次アセンの密接によって生じる特異な電子物性とその合成検討
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田坂真莉子・上野佳子・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 1,8位で連結したフルオレニル環状化合物の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomohiko Nishiuchi
2. 発表標題 Singlet Biradical Nature and Stacked Antiaromaticity Induced by π -Congestion of Two Acenes
3. 学会等名 The 2nd International Conference on Excited State Aromaticity and Antiaromaticity (ICESAA) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

構造有機化学研究室 (久保研究室)
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/>
 芳香環を密に接近させた クラスターシステムの 構築とその物性の解明
https://www.ccb.osaka-u.ac.jp/wpcbb_handle/wp-content/uploads/2022/03/NishiuchiTomohiko2022JP.pdf

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