

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月14日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550070

研究課題名（和文） 高機能性金属錯体ホスト化合物の創製と分析化学的展開

研究課題名（英文） Creation of High-Functional Metal Complexes as Host Compounds and Their Analytical Application

研究代表者

勝田 正一（KATSUTA SHOICHI）

千葉大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40277273

研究成果の概要（和文）：イオン種に対する新しいホスト分子として、2,3-ピリジンジオラートを架橋配位子とするアレーンルテニウムの大環状三核錯体や 1,1,1-トリス(*N*-サリチリデンアミノメチル)エタン誘導体の単核錯体のような金属錯体を合成し、イオンに対するそれらの認識能力及び分析化学的応用性について検討した。また、イオンの抽出溶媒及び錯体型ホスト分子の希釈剤として、疎水性イオン液体に注目し、その特性を詳しく調べた。

研究成果の概要（英文）：Metal complexes, such as macrocyclic trinuclear complexes of arene-ruthenium units bridged by 2,3-pyridinediolate and mononuclear complexes of 1,1,1-tris(*N*-salicylideneaminomethyl)ethane derivatives, were synthesized as new host molecules for ions. Their ion-recognition ability and analytical applicability were investigated. The properties of hydrophobic ionic liquids as extraction solvents for ions and diluents for the metallohosts were also studied in detail.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：ホストゲスト化学，分子・イオン認識，金属錯体，溶媒抽出，イオン液体，分離法

1. 研究開始当初の背景

ホストゲスト反応を基礎とする分子・イオン認識は、溶媒抽出やクロマトグラフィー等の分離技術やセンサー等の分析技術に広く利用されており、分析化学分野における重

要な研究テーマの一つとなっている。これまでに発見・研究されてきた主要なホスト化合物は、クラウンエーテル、クリプタンド、カリックスアレーン、シクロデキストリンのような環状構造を持つ有機化合物であった。近年は、より複雑な構造を持つ生体分子や、複

数の低分子が比較的弱い相互作用で組織化した超分子による分子・イオン認識が注目されはじめています。しかし、分析化学的にはまだ従来の低分子ホスト化合物に比べて成功している例は少ない。

超分子ホストの中でも、金属原子を含む「超分子金属錯体」は、比較的合成が容易であるとともに多彩な立体構造・電子構造を構築しやすい点が特色であり、新しい機能性材料として化学の様々な分野で研究されている。特に、クラウンエーテル様の環状構造を持った“metallacrowns”が注目される。例えば、2001年に Severin らが報告した 12-クラウン-3 様の環構造を持つ三核有機金属錯体 (図 1) は、無電荷の配位子として機能し、 Li^+ や Na^+ と安定な錯体を生成する。またこの錯体は、原料となる金属塩と架橋配位子を常温で混合・攪拌するだけで自己集積的に生成するため、通常のクラウンエーテル類よりも容易に合成できるという特長もある。ただし、これらの金属錯体に関する従来の研究は、合成と構造決定が中心であった。そのため、分子・イオン認識能の評価は十分になされておらず、分析化学的な応用の可能性も未知であった。著者らは、これまでクラウンエーテルの錯形成反応に関する研究を行ってきた経緯から、Severin らの三核錯体に強い関心を持ち、アルキルベンゼンを π 配位子に持つ二三の三核錯体を合成し、アルカリ金属ピクリン酸塩に対する抽出能力を調べた (S. Katsuta *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 103–108)。その結果、例えば Cp^* (ペンタメチルシクロペンタジエニル) を π 配位子とするロジウム(III)の三核錯体では Li/Na 分離係数 $S_{\text{Li}/\text{Na}}$ (溶媒: ジクロロメタン) が 120 であり、この錯体が市販の Li^+ 選択性クラウンエーテル (ジベンジル-14-クラウン-4, $S_{\text{Li}/\text{Na}}=27$) よりも Li^+ 選択性に優れることが示された。また、単核のウェルナー型錯体についても、その配位酸素原子によって強いルイス塩基性を示すものが見いだされた (図 2)。以上のように、新しいホスト化合物としての金属錯体に関する研究は、さらなる発展・展開が期待された。

2. 研究の目的

本研究課題では、先に基礎的な検討を行った大環状三核有機金属錯体 (図 1) 及び単核ウェルナー型金属錯体 (図 2) について、さらなるイオン認識能の向上を目指して、当初以下の 3 つの目標を挙げた。

(1) これまでに申請者が合成した錯体と同等あるいはそれ以上の選択性を有し、尚且つより安定で反応速度の速い錯体を見いだす。

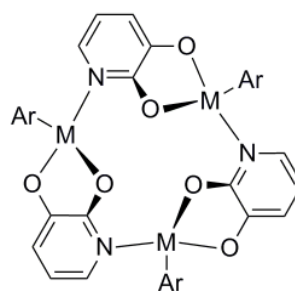


図 1 2,3-ピリジンジオラートを架橋配位子とする大環状三核有機金属錯体 (Ar = アルキルベンゼン等の π 配位子; M = Ru・Rh 等の遷移金属原子)

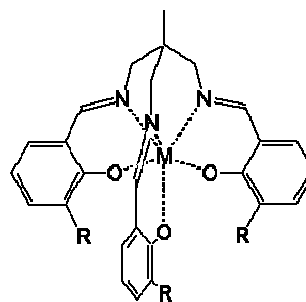


図 2 1,1,1-トリス(N-サリチリデンアミノメチル)エタン及びその誘導体の金属錯体 (R = H, CH_3 , OCH_3 ; M = 金属(III)原子)

(2) プロトン化アミノ酸等の水素結合供与性を持つ有機イオンに対して、従来のクラウンエーテル類を凌ぐ選択性を有する金属錯体を見いだす。

(3) 金属錯体ホスト化合物を用いることにより、様々なゲストに対する高選択的な分離法及び高感度な分析法を開発する。

また、これらの研究過程で、錯体をより高い濃度で溶かすことのできる新しい溶媒を探索する必要が生じた。そこで、近年化学の様々な分野で研究されている「イオン液体」に注目し、新たに以下の 2 つの目標を加えた。

(4) 抽出溶媒としてのイオン液体の特徴を解明する。

(5) 金属錯体ホスト化合物を溶かす溶媒としてのイオン液体の有用性を評価する。

3. 研究の方法

(1) 金属錯体ホスト化合物の創製：

① 大環状三核アレーンルテニウム錯体の合成

市販のジクロロ(*p*-シメン)ルテニウム(II)ダイマーを目的のアレーン中で還流することにより、ジクロロ(アレーン)ルテニウム(II)ダイマーを得た。これを炭酸セシウムの存在下メタノール中で2,3-ピリジンジオールと反応させることにより、目的の三核錯体を合成した。錯体の同定及び純度評価は、NMR、質量分析、元素分析、カールフィッシャー水分滴定等により行った。

② 1,1,1-トリス(*N*-サリチリデンアミノメチル)エタン誘導体の金属(III)錯体の合成

既報の方法に従って1,1,1-トリス(アミノメチル)エタンを合成した。これをサリチルアルデヒド誘導体と脱水縮合することにより、三脚型六座配位子である1,1,1-トリス(*N*-サリチリデンアミノメチル)エタン誘導体を得た。さらにこれを酢酸コバルト(II)または塩化アルミニウム(III)と熱メタノール中で反応させることにより、金属錯体を得た。コバルト(II)錯体に対しては、過酸化水素水を加えてコバルト(III)錯体に変換した。

(2) 金属錯体の安定性の評価：

合成した金属錯体について、ジクロロメタン/水二相系における安定性、pHの影響などを、紫外可視吸収スペクトルの測定により調べた。

(3) 溶媒抽出実験：

十分な安定性が確認された金属錯体について、アルカリ金属塩またはプロトン化アミノ酸メチルエステルに対する溶媒抽出実験(ジクロロメタン等の有機溶媒/水二相系)を25°Cで行い、その抽出能を評価した。アルカリ金属イオンの分配比の測定は、各相のアルカリ金属濃度を原子吸光分析法(フレーム法、フレームレス法)で定量することにより行った。アミノ酸メチルエステルの定量はピクリン酸イオンを用いたイオン対抽出-吸光光度法により行った。抽出速度や分配比に及ぼすpHの影響、溶媒効果、対イオン効果などを検討した後、詳細な平衡解析を行い、抽出化学種の特定と抽出定数の決定を行った。

(4) 分子軌道計算：

金属錯体について、密度汎関数法(B3LYP法)による分子軌道計算を行い、立体構造、電子構造、安定化エネルギーに関する考察を行った。

(5) 海水からのLi⁺の抽出分離と定量：

大環状三核アレーンルテニウム錯体を用いた溶媒抽出法により、人工海水(JIS K2510

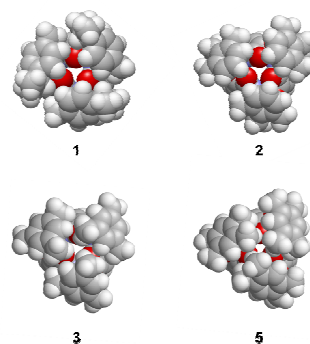


図3 分子軌道計算より得られた大環状三核アレーンルテニウム錯体分子の空間充填モデルをC₃軸方向から見た図:Li⁺-選択性の低い錯体(1, 2)と高い錯体(3, 5)の比較(π配位子:(1) *p*-シメン, (2) 1,2,3-トリメチルベンゼン, (3) 1,3,5-トリメチルベンゼン, (5) 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン)

に従って調製し、LiClを添加したもの)及び天然海水からのLi⁺の分離と定量について検討した。

4. 研究成果

(1) Li⁺ 選択性三核ルテニウム錯体の創製とLi⁺ の分離・分析法への応用：

アルキルベンゼン類をπ配位子、2,3-ピリジンジオラートを架橋配位子とする一連の環状三核Ru錯体を合成した。これらの錯体(L)を溶かしたジクロロメタン溶液によって水中のアルカリ金属ピクリン酸塩(MA: M = Li⁺, Na⁺; A⁻ = ピクラートイオン)の抽出を行った。抽出速度は一般に遅く、平衡到達までに24 h以上の振り混ぜを要する場合もあった。平衡解析の結果、アルカリ金属イオンはMLAの三元体として抽出されることが示された。また、いずれの錯体もLi⁺に対して高い抽出選択性を示し、特に1,3,5-トリメチルベンゼン及び1,2,4,5-テトラメチルベンゼンをπ配位子とする三核錯体では、分離係数 $S_{Li/Na}$ がそれぞれ 1.7×10^3 、 1.6×10^3 という極めて高い値を示した。錯体の立体構造・電子構造を分子軌道計算によって評価した結果、アルカリ金属イオンが結合する錯体中心の3つの酸素原子に対するπ配位子の立体効果が、Li⁺選択性に大きく寄与することが明らかになった(図3)。

また、上記錯体のπ配位子にアニソール及び3,5-ジメチルアニソールを用いて新規錯体を合成した。メトキシ基をπ配位子上に持つこれらの錯体は、アルキルベンゼン類をπ配位子とする錯体よりも抽出速度、抽出能、抽出選択性のいずれにおいても非常に優れて

いることが明らかになった。特に、3,5-ジメチルアニソールの錯体では、 $S_{Li/Na}$ が 10 万以上に達した。

1,3,5-トリメチルベンゼン及び 3,5-ジメチルアニソールを π 配位子とするルテニウム三核錯体を用いて、人工海水及び天然海水からの Li^+ の抽出を検討した。溶媒にはジクロロメタンを用い、海水にはピクリン酸ナトリウムを少量 (1 mM) 加えた。後者の錯体では、1 回の正抽出と、水による 1 回の有機相洗浄によって、海水中の Li^+ はほぼ定量的に抽出された。このとき、 Na^+ の抽出量は物質質量において Li^+ の 3% 以下であり、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の抽出は検出されなかった。また、原子吸光分析法との組み合わせにより、海水中の Li^+ の分析に応用できることを示した。現在さらに、この錯体を用いたリチウムイオンの高感度・高選択的な抽出吸光光度分析法の開発を進めている。

(2) イオン認識能を持つ単核金属錯体の創製：

三脚型の三価六座配位子である 1,1,1-トリス(*N*-サリチリデンアミノメチル)エタン及びそのメトキシ置換誘導体 1,1,1-トリス[*N*-(3-メトキシサリチリデン)アミノメチル]エタンを合成し、さらにこれらの配位子と三価金属 (Co^{III} 及び Al^{III}) との中性錯体を得た。これらの錯体は非常に安定であり、またそのジクロロメタン溶液をアルカリ金属塩の水溶液と振り混ぜた結果、アルカリ金属イオンが $Li^+ < Na^+ < K^+ \approx Rb^+ \approx Cs^+$ の序列で抽出されることが見いだされた。特に、メトキシ誘導体の抽出能と抽出選択能は、ジベンゾ-24-クラウン-8 に匹敵するレベルであった (図 4)。これより、このタイプの錯体が優れたホスト化合物として機能することが確認された。

また、1,1,1-トリス(*N*-サリチリデンアミノ

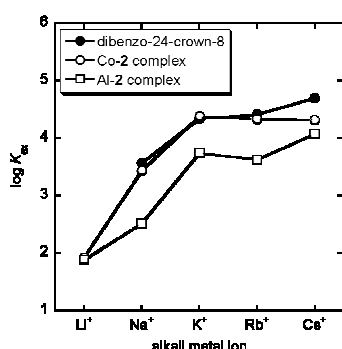


図 4 1,1,1-トリス[*N*-(3-メトキシサリチリデン)アミノメチル]エタン(2)の金属(III)錯体及びジベンゾ-24-クラウン-8 によるアルカリ金属ピクリン酸塩の抽出における抽出定数(溶媒:ジクロロメタン, 25°C)

メチル)エタン- Co^{III} 錯体を用いて水からジクロロメタンへのアミノ酸メチルエステルピクリン酸塩の抽出を行った。その結果、種々のアミノ酸メチルエステルのプロトン付加体が錯体及びピクリン酸イオンとの三元体として抽出されることがわかった。また、同錯体が、アルカリ金属イオンよりもアミノ酸エステルのプロトン付加体に対して高い抽出能を示すことが明らかになった。

(3) イオン液体に関する研究：

イオン液体/水二相系における種々の置換ベンゼン類、フェノール類及びフェノラートイオン類の分配挙動を詳しく調べた。イオン液体には、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムを陽イオンとする 5 種類の一般的な疎水性イオン液体を用いた。無電荷の溶質について決定されたイオン液体/水間分配係数は、イオン液体の種類にあまり依存せず、1-オクタノール/水間の分配係数と相関を示すことが確認された。正則溶液論に基づく解析により、イオン液体と 1-オクタノールの抽出能力の類似性は、これらの溶媒の溶解パラメータが近いことに帰着された。また、溶質の極性置換基とイオン液体との相互作用エネルギーを評価した結果、イオン液体は 1-オクタノールと同様にルイス酸性とルイス塩基性を併せ持つが、1-オクタノールに比べて塩基性は弱く、酸性は強いことが明らかになった。

一方、イオン液体はそれ自身で解離したフェノラートイオンを抽出する能力を持ち、その抽出能力はイオン液体の種類に大きく依存することが示された (図 5)。イオン液体によるフェノラート陰イオンの抽出には、イオン液体構成イオンとのイオン対抽出及びイオン交換の二つの機構が含まれることを明らかにし、イオン液体による陰イオンの抽出平衡モデルを構築した。さらに、イオンの分配比とイオン液体の水への溶解度との間に規則的關係を見いだした。

(2)で述べた 1,1,1-トリス[*N*-(3-メトキシサリチリデン)アミノメチル]エタンの金属(III)錯体は通常の疎水性溶媒には溶解難く (溶解

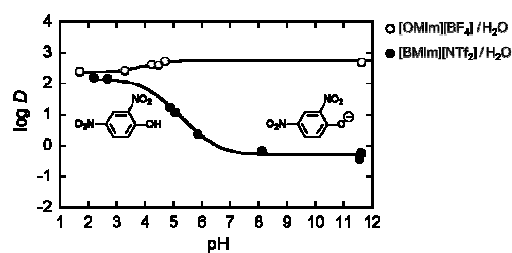


図 5 2,4-ジニトロフェノールのイオン液体/水間における分配比の水相 pH 依存性 (25°C)

度 1 mM 程度), それがこのホスト化合物を分離分析に応用する際の問題点となっていた。そこで, 疎水性イオン液体に疎水性電解質が溶けやすいことに着目し, 同配位子の Ni^{II} 錯体 (1 価の陰イオン) をアンモニウム塩として合成した。この錯体は 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドに 10 mM 以上溶解し, ピクリン酸イオン等のイオン対試薬を加えることなしに, 水中の Rb⁺ を 50%まで抽出することができた (イオン液体相/水相の体積比 1)。今後, イオン液体の種類や, 錯体の種類を検討することにより, より高い抽出能を得られるものと期待される。また, イオン液体を溶媒に用いることで, 従来の中性型ホスト化合物 (中性キャリア) だけでなく, 塩型ホスト化合物 (イオン性キャリア) の利用が容易になったことは, ホスト-ゲスト化学分野の研究に新展開を拓くことに繋がる。

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 9 件)

① 勝田正一, イオン液体/水二相系における中性及び陰イオン性化合物の分配挙動 (総合論文), *分析化学*, 査読有, **2013**, *62*, 297-315.

② S. Katsuta, M. Okai, Y. Yoshimoto, and Y. Kudo, Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids, *Anal. Sci.*, 査読有, **2012**, *28*, 1009-1012.

DOI: 10.2116/analsci.28.1009

③ S. Katsuta, Y. Shimizu, R. Takahashi, N. Kanaya, T. Imoto, and Y. Takeda, Metal complexes of tripodal ligands as ionophores for alkali metal ions, *New J. Chem.*, 査読有, **2012**, *36*, 1445-1448.

DOI: 10.1039/C2NJ40171A

④ S. Katsuta, K. Nakamura, Y. Kudo, and Y. Takeda, Mechanisms and rules of anion partition into ionic liquids: phenolate ions in ionic liquid/water biphasic systems, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, **2012**, *116*, 852-859.

DOI: 10.1021/jp210444n

⑤ S. Katsuta, Y. Yoshimoto, M. Okai, Y. Takeda, and K. Bessho, Selective extraction of palladium and platinum from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 査読有, **2011**, *50*, 12735-12740.

DOI: 10.1021/ie201310v

⑥ S. Katsuta, K. Nakamura, Y. Kudo, Y. Takeda, and H. Kato, Partition behavior of chlorophenols and nitrophenols between hydrophobic ionic liquids and water, *J. Chem. Eng. Data*, 査読有, **2011**, *56*, 4083-4089.

DOI: 10.1021/je200506p

⑦ K. Nakamura, Y. Kudo, Y. Takeda, and S. Katsuta, Partition of substituted benzenes between hydrophobic ionic liquids and water: evaluation of interactions between substituents and ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 査読有, **2011**, *56*, 2160-2167.

DOI: 10.1021/je101215x

⑧ S. Katsuta, H. Nomura, T. Egashira, T. Imoto, Y. Kudo, and Yasuyuki Takeda, Extraction ability and selectivity for lithium ion of macrocyclic trinuclear (alkylbenzene)ruthenium(II) complexes bridged by 2,3-pyridinediolato ligands, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **2011**, *84*, 259-265.

DOI: 10.1246/bcsj.20100282

⑨ S. Katsuta, Y. Shiozawa, K. Imai, Y. Kudo, and Y. Takeda, Stability of ion pairs of bis(trifluoromethanesulfonyl)amide-based ionic liquids in dichloromethane, *J. Chem. Eng. Data*, 査読有, **2010**, *55*, 2010, 1588-1593.

DOI: 10.1021/je900694m

[学会発表] (計 20 件)

① 勝田正一, 岡井美歩, イオン液体による 1 価陽イオンの抽出における規則性, 第 31 回溶媒抽出討論会, 2012 年 11 月 17 日, 金沢.

② 渡邊佑亮, 蔣 琦, 中村皓一, 勝田正一, ベンゼン中におけるイオン液体と置換ベンゼン類との相互作用, 第 31 回溶媒抽出討論会, 2012 年 11 月 16 日, 金沢.

③ 渡邊悠太, 荒木悠輔, 勝田正一, 種々のイオン液体による塩酸溶液からの金 (III) の抽出挙動, 第 28 回日本イオン交換研究発表会, 2012 年 10 月 18 日, 東京.

④ 岡井美歩, 吉本祐樹, 勝田正一, トリオクチルアンモニウム系混合イオン液体による塩酸溶液からの希少金属の抽出, 第 28 回日本イオン交換研究発表会, 2012 年 10 月 18 日, 東京.

⑤ N. Kanaya and S. Katsuta, A comparative study of macrocyclic trinuclear (*η*⁶-anisole)ruthenium(II) complex and oxacalix[3]arene methyl ether as ionophores for alkali metal ions, IUMRS International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), 24

September 2012, Yokohama.

- ⑥ 清水勇一, 勝田正一, 1,1,1-トリス(サリチリデンアミノメチル)エタン-コバルト(III)錯体によるアミノ酸メチルエステルの抽出, 日本分析化学会第61年会, 2012年9月21日, 金沢.
- ⑦ 渡邊悠太, 荒木悠輔, 勝田正一, プロトン性イオン液体-塩酸系における金(III)の抽出挙動, 日本分析化学会第61年会, 2012年9月19日, 金沢.
- ⑧ 岡井美歩, 勝田正一, 種々のイオン液体-水二相系における有機陽イオンの分配挙動, 日本分析化学会第61年会, 2012年9月19日, 金沢.
- ⑨ 岡井美歩, 勝田正一, 工藤義広, 武田裕行, トリオクチルアンモニウム系混合イオン液体による塩酸溶液からのガリウム(III)の選択的抽出, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月27日, 横浜.
- ⑩ 渡邊悠太, 勝田正一, 工藤義広, 武田裕行, イオン液体による塩酸溶液からの金(III)の抽出における溶媒効果, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月27日, 横浜.
- ⑪ 勝田正一, 吉本祐樹, 岡井美歩, 武田裕行, 別所光太郎, トリオクチルアンモニウム系混合イオン液体による重金属の抽出, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 2011年12月20日, 横浜.
- ⑫ 島田紗希, 別所光太郎, 勝田正一, 文珠四郎秀昭, 工藤義広, 武田裕行, 水中における酸化銅コロイドとベリリウム(II)の錯生成挙動の解析, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 2011年12月19日, 横浜.
- ⑬ 金谷直樹, 野村 創, 工藤義広, 武田裕行, 勝田正一, メトキソ置換アレーンを有する大環状有機ルテニウム三核錯体のリチウムイオン選択性, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 2011年12月19日, 横浜.
- ⑭ 吉本祐樹, 勝田正一, 工藤義広, 武田裕行, トリオクチルアンモニウム系混合イオン液体による塩酸溶液からのパラジウム及び白金の抽出, 第30回溶媒抽出討論会, 2011年11月25日, 宮崎.
- ⑮ 勝田正一, 中村皓一, 工藤義広, 武田裕行, イオン液体による陰イオン抽出の機構と規則性: フェノレートイオン類のイオン液体/水間分配について, 第30回溶媒抽出討論会, 2011年11月25日, 宮崎.
- ⑯ 清水勇一, 井本貴大, 勝田正一, 工藤義広, 武田裕行, 1,1,1-トリス(*N*-サリチリデンアミノメチル)エタン-金属(III)錯体及びその誘導体と3,5-ジクロロフェノールとの相互作用, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14日, 名古屋.
- ⑰ 勝田正一, 中村皓一, 工藤義広, 武田裕行, イオン液体-水間におけるピクレートイオンの分配を支配する規則性, 日本分析化学会

第60年会, 2011年9月14日, 名古屋.

- ⑱ S. Katsuta, N. Kanaya, H. Nomura, T. Egashira, Y. Kudo, and Y. Takeda, Highly selective extraction of lithium by macrocyclic trinuclear organoruthenium complexes, International Congress on Analytical Chemistry 2011 (ICAS 2011), 23 May 2011, Kyoto.
- ⑲ S. Katsuta, K. Nakamura, Y. Kudo, and Y. Takeda, Distribution and solute-solvent interactions of aromatic compounds in biphasic ionic liquid/water systems, Pacificchem 2010, 18 December 2010, Honolulu (USA).
- ⑳ 金谷直樹, 野村 創, 勝田正一, 工藤義広, 武田裕行, (*ip*-アニソール)ルテニウム(II)三核錯体のリチウムイオン及びナトリウムイオンに対する抽出挙動, 日本分析化学会第59年会, 2010年9月15日, 仙台.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: パラジウム及び白金の抽出方法

発明者: 勝田 正一

権利者: 国立大学法人 千葉大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-010091 号

出願年月日: 平成 23 年 01 月 20 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝田 正一 (KATSUTA SHOICHI)

千葉大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 40277273

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

工藤 義広 (KUDO YOSHIHIRO)

千葉大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 00195463

別所 光太郎 (BESSHO KOTARO)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・共通基盤研究施設・准教授

研究者番号: 10300675