

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360333

研究課題名(和文) グリーン有機合成プロセスのコピキタス化を指向した環境対応型固体触媒の創製

研究課題名(英文) Development of environmentally-benign solid catalysts for ubiquitous green organic synthesis

研究代表者

和田 健司 (Wada, Kenji)

香川大学・医学部・教授

研究者番号：10243049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、広範な有機合成プロセスの環境負担低減が期待できる固体触媒の開発を検討した。その結果、スチレン類の直鎖選択的二量化反応やアルキンのヒドロアシル化反応に有効なルテニウム触媒を開発した。また、ビニルシラン類のシリルカップリング反応に有効な、ホスフィン共存下で還元処理を施したRh/CeO₂触媒や、ホルマリン処理Ru/CeO₂触媒を開発した。さらに、イリジウム錯体にセリアを添加する手法によって、ヒドロシランによるアルケンの脱水素シリル化反応に優れた活性・選択性を示す固体触媒が調製できることを見出した。一方、六方晶希土類鉄複合酸化物REFeO₃を調製した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, environmentally-benign solid catalysts that enable a wide range of green organic transformation with high atom efficiency have developed. Ceria-supported ruthenium (Ru/CeO₂) was found to be an effective catalyst for linear-selective dimerization of styrenes. The catalytic intermolecular hydroacylation of alkynes has been achieved in the presence of Ru catalysts. Phosphine-modified ceria-supported rhodium catalysts with excellent activity in silylative coupling reactions have been also developed. On the other hand, HCHO-treated Ru/CeO₂ also showed excellent activity towards the silylative coupling reaction. Towards the dehydrogenative silylation of alkenes by a hydrosilane, the combination of a small amount of Ir complexes and ceria was found to show excellent activity. In addition, metastable hexagonal iron-based mixed oxides, REFeO₃, has been successfully prepared.

研究分野：工学

キーワード：グリーンケミストリー 固体触媒 ルテニウム イリジウム ロジウム 鉄 酸化セリウム C-H結合活性化

1. 研究開始当初の背景

医薬品原料等の様々な有用有機化合物を、環境、資源、およびエネルギー的な負荷を最小化しつつ、効率よく合成できるプロセスの開発と、それを可能にする触媒の創製が求められている。高度な合成反応には均一系遷移金属錯体触媒が広く用いられているが、触媒の分離回収・再利用が困難で、生成物への金属種の混入が問題となる等の問題があり、環境・実用の双方の面で制約が多い。有機合成反応への金属酸化物系固体触媒の適用によって、プロセスの飛躍的な環境負担低減や希少資源の有効利用、省エネルギーの達成等が期待できるが、適用できる反応の範囲が均一系錯体触媒と比べて限定される等の問題があった。しかし、申請者らは最近、これまで金属酸化物系触媒が適用できなかった高度な分子変換を可能にする酸化セリウム(セリア)担持 Ru 触媒の開発に至った¹⁾。

2. 研究の目的

1. に述べた背景から本研究では、複眼的視点からのグリーン有機合成プロセスのユビキタス化を指向して、触媒活性種の自在変換法を確立し、それを活かして飛躍的に広範な有機合成反応に適用できる多様な環境対応型触媒を開発する。さらに、触媒構成元素のユビキタス化を進める。そのために、分光学的手段による触媒活性種の構造解析、触媒活性種の構築手法の検討、固体触媒表面の金属種の溶出挙動の検討を行うとともに、このように調製した固体触媒を多様な有機合成反応に適用する。

3. 研究の方法

触媒反応の検討に用いる担持触媒は、特に記載のない限り、種々の酸化物担体に Ir(acac)₃ (2.0 wt% as Ir, acac = acetylacetonate) や Ru(acac)₃ 等の金属錯体の溶液を室温で含浸担持し、空气中で焼成して調製した。さらに必要に応じて前処理を行った。触媒反応には還流冷却装置を装着したホットスターラーおよび 20 cm³ Pyrex 製 Schlenk 管を使用し、生成物は GC-MS、NMR、FAB-MASS 等によって同定し、GLC 内部標準法で定量した。触媒は窒素吸着、XRD、FTIR、NMR、XPS および XAFS 等によって解析した。

4. 研究成果

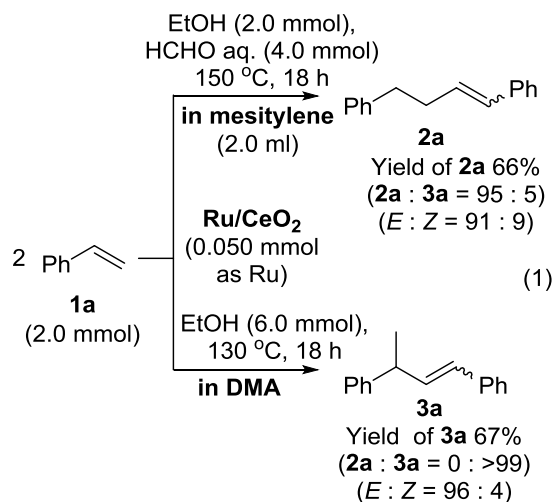
1) スチレン類の直鎖選択的二量化反応に有効な担持ルテニウム触媒の開発²⁾

高級オレフィン種々の化学品やポリマーの原材料となる有用な化学物質であり、アルケンの二量化反応は、その最も原子効率の高い合成法の一つである。しかし、例えばスチレン類を基質とする場合には通常は分岐二量体が生成し、直鎖選択的な二量化反応については、調製が煩雑で不安定なイットリウム錯体触媒³⁾ およびゼロ価ルテニウム錯体触媒⁴⁾ を用いた例が報告されたのみであった。

本研究では、エタノールまたはホルマリン共存下、Ru/CeO₂ 触媒が、スチレン類の直鎖選択的二量化反応に対して優れた活性・選択性を示すことを見出した。

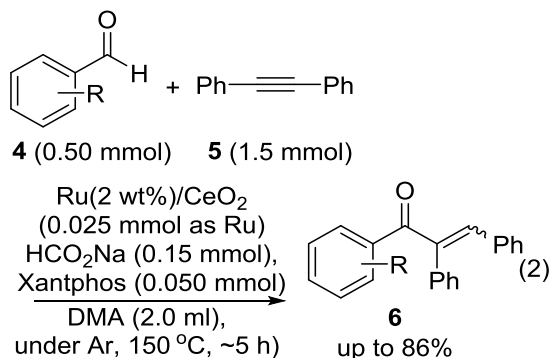
例えば、Ru/CeO₂ (0.050 mmol Ru) 触媒、エタノール (2.0 mmol)、およびホルマリン (HCHO として 4.0 mmol) 存在下、スチレン (**1a**, 2.0 mmol) をメシチレン溶媒中 150 °C で 18 h 加熱したところ、直鎖二量体である 1,4-ジフェニル-1-ブテン (**2a**) が収率 63% (直鎖選択率 95%) で生成した (式 1)。一方、エタノールおよびホルマリンを添加しない場合は、より高温 (170 °C) においても全く活性を示さなかった。反応の経時変化を検討したところ、反応初期に 1 h 程度の誘導期が観測され、この間に CeO₂ 上の酸化ルテニウム種が触媒活性種へと変化しているものと推測される。また、反応開始 4 h 後に固体をろ別し、ろ液を再び加熱したところ **2a** の生成は完全に停止し、本反応の進行には固体触媒表面上で進行していることが示された。さらに、本触媒は再生利用が可能であった。

興味深いことに、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 等の極性溶媒中では分岐二量体 (**3a**) が良好な収率で選択的に得られた。すなわち、溶媒の選択によって異なる選択性を示す活性種の発現を制御できることが示された。

2) アルキンのヒドロアシル化に有効な担持ルテニウム触媒の開発⁵⁾

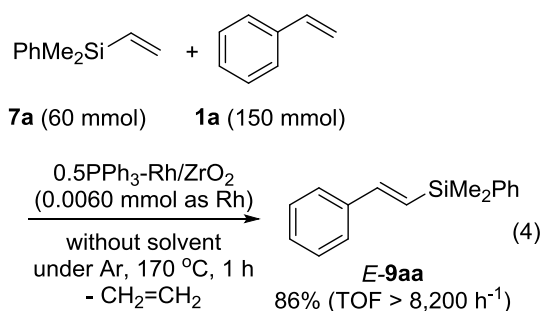
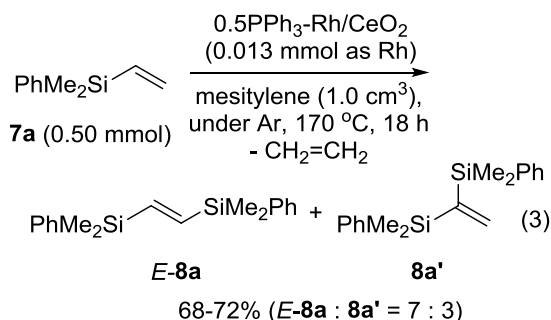
アルデヒドによるアルキンのヒドロアシル化反応は、共役エノン合成する最も直截的で原子効率に優れた方法であるが、これまでの Rh 錯体触媒などでは、副反応である脱カルボニル化を抑制するために、配位性の官能基を有するアルデヒド等に適用範囲が限られていた⁶⁾。そこで、多様な芳香族アルデヒドを用いてアルキンのヒドロアシル化反応を検討した結果、触媒量のギ酸ナトリウムおよび 4,5-bis-(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (Xantphos) 共存下、Ru/CeO₂ が優れた触媒活性を示すことを見出した。特に配位性の官能基を必要とせず、

広範な芳香族アルデヒドや内部アルキンが範囲が適用可能であり、例えば DMA 溶媒中、150 °C での反応によって目的の共役エノンが最高 86% の収率で得られた (式 2)。ただし、ギ酸ナトリウムおよび Xantphos の添加は必須であり、これらを加えない場合には反応は進行しなかった。これら Ru/CeO₂ 触媒は、反応終了後、容易に回収でき、洗浄・焼成することによって、活性の低下を伴うことなく複数回再利用可能であった。



3) ビニルシラン類のシリルカップリング反応に有効な酸化物担持ロジウムおよびルテニウム触媒の開発^{7, 8)}

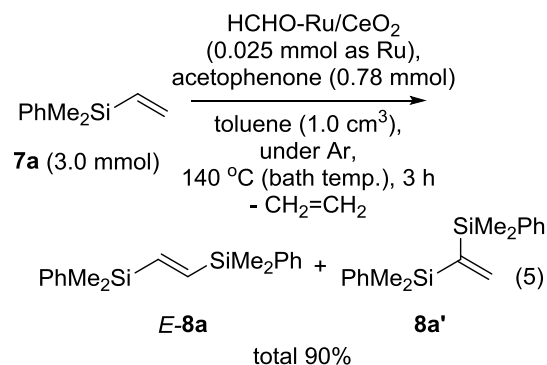
有機-無機複合材料の原料等として重要なアルケニルシラン類の効率的合成法として、ビニルシラン類を原料とするシリルカップリング反応が注目されており、ロジウム⁹⁾およびルテニウム錯体触媒¹⁰⁾等の有効性が報告されている。我々は、本反応に有効な酸化物担持触媒を探索し、ホスフィン共存下で水素還元前処理を施した酸化セリウムあるいは酸化ジルコニウム担持ロジウム触媒が有効であることを見出した。例えば、PPh₃ (0.5 equiv. to Rh) 共存下で処理した酸化セリウム担持触媒 (0.5PPh₃-Rh/CeO₂ と表記) は、170 °C におけるジメチルフェニルビニルシラン (7a) のホモカップリング反応に優れた活性を示し、目的とするビスシリルエテン類 (E-8a および 8a') が約 70% の収率で得られた (式 3)。本触媒は再焼成と PPh₃ による再処理を施すことで、活性低下を伴うことなく繰り返し利用可能であった。また、特に 0.5PPh₃-Rh/ ZrO₂ 触媒は 7a とスチレン (1a) とのクロスカップリング反応に有効であり、反応温度 130 °C で E-β-(ジメチルフェニルシリル)スチレン E-9aa



を高収率で選択的に与える一方、反応温度 170 °C では 8,200 h⁻¹ 以上の高い触媒回転頻度 (TOF) を示した (式 4)。分光学的解析の結果から、酸化セリウムあるいは酸化ジルコニウム表面上への高分散ロジウムヒドリド種の形成が、高い触媒活性を発現する鍵となっていると考えられる。

さらに、ホスフィンの添加を必要としない固体触媒の開発に取り組み、より温和な条件下で高活性を示すホルマリン処理酸化セリウムあるいは酸化ジルコニウム担持ルテニウム触媒を見出した。例えば、酸化セリウム担持ルテニウム触媒に 37%ホルマリンを加えて 140 °C (バス温) で 1 h 加熱後、溶媒を減圧溜去して得たホルマリン処理触媒 (HCHO-Ru/CeO₂ 等と表記) 存在下、7a のホモカップリング反応を 140 °C で 3 h 行ったところ、ビスシリルエテン類 E-8a および 8a' が収率 23% で得られ、さらに触媒量のアセトフェノンを追加することで収率が 90% と大幅に向上した (式 5)。なお、ホルマリン処理を施さない場合には触媒は活性をほとんど示さず、検討した酸化物担持ルテニウム触媒の中では、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウム担持触媒のみが有効であり、他の触媒はほとんど活性を示さなかった。また、本触媒は、水溶媒中あるいは空気雰囲気下でも高活性を示すことが特徴的である。反応後に回収された HCHO-Ru/CeO₂ 触媒について、ジエチルエーテルで洗浄後、80 °C で終夜乾燥することによって、活性の低下をほとんど伴わずに再利用が可能であることを確認した。さらに、これらの触媒は、7a とスチレン 1a 間のクロスカップリング反応にも有効であった。

ICP 発光分析および FTIR 等による解析の結果、ホルムアルデヒド処理過程で溶媒に可溶性ルテニウムカルボニル種あるいはヒド



リド種が形成され、これらが液相で触媒活性を示した後に固体表面に再吸着すると推察された。

4) 担持イリジウム触媒によるアルケンの脱水素シリル化反応¹⁾

アルケニルシラン類合成の別経路として、ヒドロシランを原料とするアルケンの脱水素型シリル化反応が検討され、ロジウム^{1,2)}およびパラジウム錯体触媒^{1,3)}等の有効性が報告されている。本反応に有効な金属酸化物担持触媒を探索したところ、酸化セリウム担持イリジウム触媒が特に有効であることが判明した。例えば、ジメチルフェニルシラン(**10a**)とスチレン(**1a**)間の反応を130 °C(バス温)で3 h行ったところ、目的生成物 **E-9aa** が収率92%で得られ、副生成物であるヒドロシリル化体 **11aa** の生成は2%に留まった。本反応では、**E-9aa** に対して当量のエチルベンゼン **12a** の生成が確認されており、イリジウムヒドライド種からスチレンへの水素移動を経由して進行すると推察される。また、反応後に回収された触媒を再焼成することによって、少なくとも3回、活性の低下を伴うことなく再生利用が可能であった。なお、本触媒の場合には、液相に溶出したごく少量のイリジウム種が、高活性および高選択性を有する触媒活性種として機能していると推察される。

こうした担持触媒からの高活性イリジウム種の溶出挙動は、固体触媒の調製法を工夫することで金属種の使用量を大幅に低減できる可能性を示唆する結果である。そこで種々検討した結果、イリジウム錯体に酸化セリウムを添加する手法によって、本反応に優れた活性・選択性を示す固体触媒が調製できることを見出した。例えば、1.25 μmol (0.125 mol%) と少量の Ir(acac)₃ 触媒存在下、**10a** および **1a** 間の反応を130 °C(バス温)で行ったところ、反応開始5 h後に目的生成物 **E-9aa** が37%、ヒドロシリル化による副生成物 **11aa** が6%の収率で生成したのに対して、125 mgの酸化セリウムを共存させた場合には、**E-9aa** が収率77%で得られた一方、**11aa** の副生は1%以下に抑制された(式6、図1)。酸化セリウム共存下での反応開始1 h後に固体をろ過し、ろ液の加熱を継続したところ、反応は停止しなかった。さらに、Ir(acac)₃ と酸化セリウムにジメチルフェニルシラン **10a** を添加して加熱した後、スチレン **3a** を加えて反応を行ったところ、誘導期が解消され、**E-9aa** の生成が促進された。これらの結果からイリジウム錯体、酸化セリウムおよびヒドロシラン間の相互作用により、反応開始1 hまでに触媒活性種が形成され、これらが液相に溶出して触媒として機能したと考えられる。

一方、反応終了後に残った固体を分離・回収し、減圧乾燥することによって、固体触媒として繰り返し使用可能であることが判

明した。この際、固体成分を分離した後の溶液のICP発光分析ではイリジウムの残存が認められなかったことから、イリジウム種が触媒反応後にセリア表面に吸着し、固体触媒として繰り返し機能すると推察される。

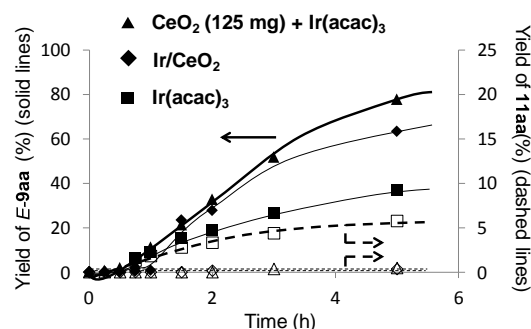
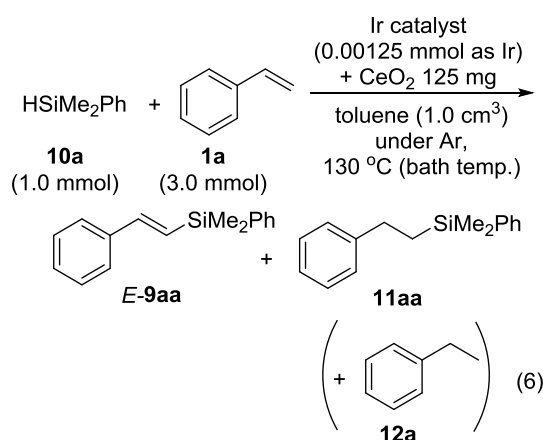


Fig. 1 Activities of various iridium catalysts.

5) 鉄系複合酸化物担体の調製^{1,4)}

触媒構成元素のユビキタス化を目的として、セリア担体と同様の酸素吸蔵能を有する鉄系酸化物の調製を試み、通常法では合成が困難な六方晶希土類鉄複合酸化物 REFeO₃を調製した。引き続き、上述の諸反応の触媒担体としての機能を検討している。

(引用文献)

- 1) 1) K. Wada, H. Miura, S. Hosokawa, M. Inoue, *J. Jpn. Petro. Inst.* **2013**, *56*, 69–79.
- 2) Shimura, S., Wada, K. et al. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 2062–2067.
- 3) Kretschmer, W. P. et al. *Organometallics* **1998**, *17*, 284–286.
- 4) Kondo, T. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5958–5961.
- 5) Miura, H., Wada, K. et al. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 861–864.
- 6) Willis, M. C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 725–748.
- 7) 和田健司ら、特願 2013-40439.
- 8) Tsukada, S., Wada, K. et al. *Res. Chem. Intermed.*, DOI: 10.1007/s11164- 015-1983-8

- 9) Marciniec, B. et al. *Catal. Lett.* **1998**, *55*, 125–127.
10) Wakatsuki, Y. et al. *Chem. Commun.* **1991**, 703–704.
11) 和田健司ら、特願 2014-22456.
12) Takeuchi, R.; Yasue, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2098–2102.
13) LaPointe, A. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 906–917.
14) Hosokawa, S., Wada, K. et al. *J. Solid State Chem.* **2013**, *197*, 402–407.

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 8 件)

- 1) Phosphine-stabilized, oxide-supported rhodium catalysts for highly efficient silylative coupling reactions, Tsukada, S.; Wada, K.; Miura, H.; Hosokawa, S.; Abe, R.; Inoue, M. 査読有、*Res. Chem. Intermed.*, DOI: 10.1007/s11164-015-1983-8
2) Development of Ceria-supported Ruthenium Catalysts for Green Organic Transformation Processes, Wada, K.; Miura, H.; Hosokawa, S.; Inoue, M., 査読有、*J. Jpn. Petro. Inst.* **2013**, *56*, 69–79.
3) Dehydrogenative *N*-Heterocyclization of 2-(2-Aminoaryl)ethyl Alcohols to Indole Derivatives Catalyzed by (μ -Oxo)tetraruthenium Cluster /1,2-bis(diphenylphosphino)benzene, Kondo, T.; Kanda, T.; Takagi, D.; Wada, K.; Kimura, Y.; Toshimitsu, A., 査読有、*Heterocycles* **2012**, *86*, 1015–1022, DOI: 10.3987/COM-12-S(N)124.
4) Synthesis of Metastable Rare-Earth-Iron Mixed Oxide with the Hexagonal Crystal Structure, Nishimura, T.; Hosokawa, S.; Masuda, Y.; Wada, K.; Inoue, M. 査読有、*J. Solid State Chem.* **2013**, *197*, 402–407. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.08.056.
5) グリーン分子変換プロセスのための担持ルテニウム触媒の開発, 和田健司; 三浦大樹, 査読なし、*ケミカルエンジニアリング* **2012**, *57*, 679–684.
6) Highly Selective Linear Dimerization of Styrenes by Ceria-Supported Ruthenium Catalysts, Shimura, S.; Miura, H.; Tsukada, S.; Wada, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M., 査読有、*ChemCatChem* **2012**, *4*, 2062–2067. DOI: 10.1002/cctc.201200342
7) Ruthenium-catalyzed Intermolecular Hydroacylation of Internal Alkynes: The Use of Ceria-supported Catalyst facilitates the Catalyst Recycling, Miura, H.; Wada, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M., 査読有、*Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 861–864. DOI: 10.1002/chem.201203530.
8) Active Ruthenium Catalysts Based on Phosphine-modified Ru/CeO₂ for the Selective

Addition of Carboxylic Acids to Terminal Alkynes, Nishiumi, M.; Miura, H.; Wada, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M., 査読有、*ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1753–1759. DOI: 10.1021/cs300151x

[学会発表] (計 14 件)

- 1) イリジウム触媒によるアルケンの選択的脱水素シリル化反応におけるセリア添加効果, 東田深志・和田健司・細川三郎・阿部 竜 第 114 回触媒討論会、1E26、平成 26 年 9 月 25 日、広島大学 東広島キャンパス (広島県・東広島市)
2) 環境負荷・貴金属使用量最小化を指向した有機合成用担持触媒の開発, 和田健司 第二回 元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム、平成 26 年 11 月 28 日、首都大学東京 秋葉原サテライトキャンパス (東京都) (招待講演)
3) Development of ceria-supported rhodium and iridium catalysts for silylative coupling reactions, Wada, K.; Tsukada, S.; Miura, H.; Hosokawa, S.; Inoue, M.; Abe, R., The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), O-D46, Jun. 6, 2014, Kyoto Terrsa, Kyoto (Japan)
4) イリジウム触媒を用いたアルケンの選択的脱水素型シリル化反応における酸化物の添加効果, 東田深志・和田健司・細川三郎・阿部 竜, 第 113 回触媒討論会、2P69、平成 26 年 3 月 26 日～27 日、ロワジュールホテル豊橋 (愛知県・豊橋市)
5) ビニルシラン類のシリルカップリング反応に有効な酸化物担持ルテニウム触媒の開発, 石木 聡・東田 深志・和田健司・細川三郎・井上 正志・阿部 竜、石油学会北九州大会(第 43 回石油・石油化学討論会)、P13、平成 25 年 11 月 14 日、北九州国際会議場 (福岡県・北九州市)
6) アルケンへの選択的脱水素シリル化反応に有効な担持イリジウム触媒の開発、東田深志・和田健司・細川三郎・阿部 竜 第 112 回触媒討論会、1I30、平成 25 年 9 月 18 日、秋田大学手形キャンパス (秋田県・秋田市)
7) Development of Solid Oxide-Supported Ruthenium Catalysts for Highly Efficient Silylative Coupling Reactions, Wada, K.; Ishiki, S.; Tsukada, S.; Miura, H.; Nagao, M.; Hosokawa, S.; Inoue, M.; Abe, R., International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (C&FC2013), Dec. 1 - 5, 2013 (Dec. 2, 2013), Yifu Conference Center of Renmin University of China, Beijing (China)
8) Development of supported iridium catalysts for green synthesis of nitrogen-containing chemicals, Wada, K.; Tateyama, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M.; Abe, R., International Session: Green Energy and Nano-Chemistry in 2013 Fall

Meeting of the Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, Oct. 31 - Nov. 1, 2013 (Nov. 1, 2013), Daejeon Convention Center, Daejeon (Korea) (依頼講演)

9) ビニルシラン類のシリルカップリング反応に有効な酸化物担持ルテニウム触媒の開発, 石木聡・東田深志・和田健司・細川三郎・井上正志・阿部 竜, 第111回触媒討論会, 平成25年3月26日, 関西大学千里山キャンパス (大阪府・吹田市)

10) ビニルシラン類のシリルカップリング反応に有効な酸化物担持ロジウム触媒の開発【優秀ポスター賞受賞】, 東田深志, 三浦大樹, 和田健司, 細川三郎, 阿部 竜, 井上正志, 兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム2012, 平成24年12月8日, 兵庫県立先端科学技術支援センター (兵庫県・上郡町)

11) ビニルシラン類のシリルカップリング反応に有効な酸化物担持ロジウム触媒の開発, 東田深志, 三浦大樹, 和田健司, 細川三郎, 阿部 竜, 井上正志, 日本エネルギー学会関西支部 第57回研究発表会・石油学会関西支部 第21回研究発表会・合同研究発表会, 平成24年12月7日, 大阪大学中之島センター (大阪府・大阪市)

12) ビニルシラン類のシリルカップリング反応に有効な酸化物担持ロジウム触媒の開発【優秀研究賞受賞】, 東田深志, 三浦大樹, 和田健司, 細川三郎, 阿部 竜, 井上正志, (一社)近畿化学協会第5回触媒表面化学研究発表会, 平成24年11月2日, 関西大学千里山キャンパス (大阪府・吹田市)

13) 六方晶構造を有する準安定相希土類-鉄複合酸化物の合成とその触媒特性【優秀ポスター発表賞受賞】, 西村達也, 増田祐一, 細川三郎, 和田健司, 阿部竜, 井上正志, 第22回キャラクターゼーション講習会, 平成24年10月12日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府・吹田市)

14) ビニルシラン類のシリルカップリング反応に有効な酸化物担持ロジウム触媒の開発, 東田深志・三浦大樹・和田健司・細川三郎・阿部竜・井上正志, 第110回触媒討論会, 平成24年9月26日, 九州大学伊都キャンパス (福岡県・福岡市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称: 金属錯体への金属酸化物の添加による固体触媒の製造方法

発明者: 和田健司; 東田深志; 細川三郎; 阿部竜

権利者: 国立大学法人香川大学

種類: 特願

番号: 2014-22456

出願年月日: 平成24年2月7日 (国内)

国内外の別: 国内・PCT

名称: 固体触媒の製造方法及び固体触媒によるシリル基置換不飽和化合物の製造方法
発明者: 和田健司; 石木聡; 東田深志; 細川三郎; 阿部竜

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特願

番号: 2013-40439

出願年月日: 2013年3月1日 (国内)

国内外の別: 国内・PCT

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 健司 (Wada, Kenji)

香川大学医学部・教授

研究者番号: 10243049

(2) 研究分担者

(該当なし)

(3) 連携研究者

細川 三郎 (Hosokawa, Saburo)

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定講師

研究者番号: 90456806