

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550141

研究課題名(和文)炭素-炭素二重結合を含む共役系高分子の分子量制御法の開発

研究課題名(英文)Molecular Weight Control of pi-Conjugated Polymers Containing Carbon-Carbon Double Bonds

研究代表者

横澤 勉 (Yokozawa, Tsutomu)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：80182690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では申請者が開発したポリチオフェンやポリフルオレンなどの分子量制御法(触媒移動型連鎖縮合重合)を芳香族共役系高分子からポリフェニレンビニレンやポリスチルベンのような炭素-炭素二重結合を含む共役系高分子まで展開することを目的とした。その結果、ポリフェニレンビニレンの分子量制御はできなかったが、触媒が分子間移動する原因と解決法を明らかにし、ポリスチルベンの分子量制御に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed catalyst-transfer condensation polymerization (CTCP), which enables us to synthesize aromatic conjugated polymers such as polythiophene and polyfluorene with controlled molecular weight and low polydispersity. In this research, we tried to extend the range of CTCP for synthesis of not only aromatic conjugated polymers, but also aromatic and carbon-carbon double bond (C=C) conjugated polymers. We attempted Kumada-Tamao, Suzuki-Miyaura, and Heck CTCP for the synthesis of well-defined poly(phenylenevinylene)s (PPVs), but the obtained PPV had broad molecular weight distribution. From investigation of Suzuki-Miyaura model reactions, it turned out the cause of intermolecular transfer of the catalyst and structural requirements for intramolecular catalyst-transfer on a C=C. Furthermore, we successfully obtained well-defined polystyrene by Pd-CTCP of a monomer designed on the basis of the structural requirements.

研究分野：高分子合成化学、有機化学

キーワード：高分子合成化学 有機導体 共役系高分子 リビング重合 触媒移動型重合 連鎖縮合重合 Pd触媒

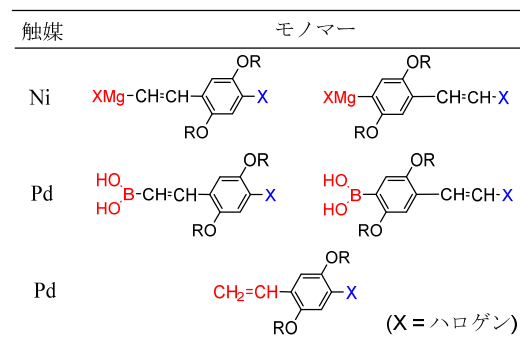
### 1. 研究開始当初の背景

共役系高分子は酸化や還元といった p 型あるいは n 型ドーピングを施すことによって半導体から金属に匹敵する導電性を示すことからそれらの電氣的・光学的性質を活かしてコンデンサー、光電変換材料(太陽電池)、有機 EL 材料、電界効果型有機トランジスタ(FET)へ応用する研究が活発に行われている。その中でも応用研究の盛んな芳香環を持つ共役系高分子は酸化重合や有機金属試薬を用いた芳香族化合物の縮合重合によって作られるので生成高分子の分子量の制御や末端官能基の定量的導入は困難とされてきた。しかし、研究代表者ら (*Macromolecules*, **2004**, *37*, 1169) と McCullough ら (*Macromolecules*, **2004**, *37*, 3526) がほぼ同時期に末端構造の明確なポリ(ヘキシルチオフェン)がリビング重合と同等な連鎖重合によって分子量を制御して合成できることを報告した。さらに研究代表者らはこの重合は金属触媒が高分子末端へと分子内移動することによって連鎖重合が進行していることを明らかにし (*J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17542) ポリフェニレン、ポリピロール、ポリピリジンの共役高分子もこの触媒移動型縮合重合で精密に合成できることを見出した (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16012; *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7271; *Macromolecules*, **2012**, *45*, 2609)。最近では上記 Ni 触媒を用いる熊田・玉尾カップリング重合だけでなく、Pd 触媒を用いる鈴木・宮浦カップリング重合においても触媒移動型縮合重合が進行し、分子量の制御されたポリフルオレン、ポリフェニレン、ポリチオフェンを得た (*J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7236; *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095; *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 801)。ポリチオフェンの精密合成法を報告した後は、太陽電池材料を目指してアルキル側鎖の異なるポリチオフェンブロック共重合体、ポリチオフェンと汎用ポリマーとのブロック共重合体などの合成が他の研究者によって数多く報告された。しかし、新たな共役系高分子の精密合成を目指した触媒移動型縮合重合の研究は申請者以外にほとんど行われていない。これまで検討してきた触媒移動型縮合重合では、金属触媒が芳香環高分子主鎖を移動して重合したことから、次の発展としては炭素-炭素二重結合を含む高分子主鎖でも金属触媒が移動して連鎖重合が進行し、分子量制御できるのかを明らかにすることと考えた。

### 2. 研究の目的

炭素-炭素二重結合を有する共役系高分子としてポリフェニレンビニレンに注目した。ポリフェニレンビニレンは有機 EL 材料等に既に活用されていることから触媒移動型重合によって精密に合成することができれば、これらの電子材料特性の分子量依存性を明らかにできるばかりではなく、

ドナー性とアクセプター性のポリフェニレンビニレンのブロック共重合体の合成も可能になり、目的とする光・電子機能を有する材料をファインチューニングして作り出すことが可能である。検討すべき重合法としては次の5つを考えた(下図)。すでに芳香環モノマーの触媒移動型重合では Ni 触媒を用いる熊田・玉尾カップリング重合と Pd 触媒を用いる鈴木・宮浦カップリング重合が共に有効であることを明らかにしているため、この両カップリング重合法を成長末端ハロゲン部位が芳香環または炭素-炭素二重結合に有するモノマーでそれぞれ検討する。さらには炭素-炭素二重結合が直接ハロゲン化アリールとカップリング反応できる Heck 反応についても検討する。この重合法はモノマーを Grignard 化やボロン酸化することがないのでモノマー合成が容易であるだけでなく、脱離生成物の元素数が少ないアトムエコノミカルな重合である。



### 3. 研究の方法

#### (1) 熊田・玉尾カップリング重合におけるポリフェニレンビニレンの分子量制御

ビニル基またはフェニル基を選択的に Grignard 化できる 2 種類のプロモヨードスチレン誘導体を合成し、Ni 触媒による重合を検討する。Ni 触媒としてはポリフェニレンの触媒移動型重合に有効であった Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> (dppe = 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン) (*J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16012) とポリチオフェンの触媒移動型重合に有効であった Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (dppp = 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン) (*Macromolecules*, **2004**, *37*, 1169) を用いる。得られたポリマーの分散が広く、分子量が制御できなかった場合はアリール基を高分子末端に導入できる Luscombe (*J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12894) や Kiriy (*Macromolecules*, **2010**, *43*, 10157) らが開発した Ni 開始剤を用いて重合を検討し、高分子末端構造を確認して副反応を明らかにする。そして有効な Ni 配位子を探索する。

#### (2) 鈴木・宮浦カップリング重合におけるポリフェニレンビニレンの分子量制御

ビニル基またはフェニル基にボロン酸またはボロン酸エステルを導入した 2 種類のモノマーを合成し、Pd 触媒による重合を

検討する。Pd 触媒としてはポリフェニレン (*Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095) やポリチオフェン (*Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 801) の触媒移動型重合に有効であった  $\text{PhPd}(t\text{-Bu}_3\text{P})\text{Br}$  を用いる。得られたポリマーの分散が広く、分子量が制御できなかった場合は触媒の配位子を検討する。また、鈴木・宮浦カップリング重合でしばしば起こる脱ホウ素化や脱ハロゲン化の副反応が起きた場合は、ホウ素部位をトリオールボレート (塩基を必要としない) やカリウムトルフルオロボレート (脱ホウ素化が起こりにくい安定なボレート) として重合を検討する。

**(3) Heck 反応におけるポリフェニレンビニレンの分子量制御** 通常 Heck 反応は加熱条件下で行われるが、Fu らが  $\text{Pd}(t\text{-Bu}_3\text{P})_2$  を用いると室温でも反応が進行することを報告している (*J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6989)。また、上記で述べたように鈴木・宮浦カップリングにおける触媒移動型重合の Pd 配位子としても  $t\text{-Bu}_3\text{P}$  が有効である。従って  $\text{PhPd}(t\text{-Bu}_3\text{P})\text{Br}$  を用いると室温で Heck 反応による触媒移動型重合が進行すると期待できる。

#### 4. 研究成果

##### **(1) 熊田・玉尾カップリング重合におけるポリフェニレンビニレンの分子量制御**

ビニル基またはフェニル基を選択的に Grignard 化できる 2 種類のプロモヨードスチレン誘導体を合成し、Ni 触媒による重合を検討した。その結果、前者のモノマーはほとんど重合しなかったが、後者のモノマーはポリマーを与えた。しかしながら、分子量分布は広がった。

##### **(2) 鈴木・宮浦カップリング重合におけるポリフェニレンビニレンの分子量制御**

ビニル基またはフェニル基にボロン酸またはボロン酸エステルを導入した 2 種類のモノマーを合成し、Pd 触媒による重合を検討した。その結果、いずれのモノマーも水酸化カリウムのような強い塩基を用いると高分子量ポリフェニレンビニレンが得られた。しかしながら、分子量分布は広がった。

##### **(3) Heck 反応におけるポリフェニレンビニレンの分子量制御**

$t\text{-Bu}_3\text{P}$  を配位子とする Pd 錯体によって室温で進行する重合反応を開発したが、生成ポリマーの分子量分布は広がった。またモノマーの添加率に対する生成高分子の分子量は、重合後期に急激に増加したことから逐次重合が進行していることが明らかになった。これらの結果は、Heck 反応中間体の  $\text{H-Pd-X}$  が共役主鎖に配位しにくく、系中に拡散して塩基と反応するためと考察した。

**(4) ジプロモスチルベンを用いる鈴木・宮浦カップリングモデル反応** 炭素 - 炭素二重結合の分子内触媒移動の可能性を調べ

るため、4,4'-ジプロモスチルベンとフェニルボロン酸エステルとのモデル反応を検討した。その結果、スチルベンの 2,5 位にアルコキシ基を有する基質では選択的にジフェニル置換体が生成し、Pd 触媒が炭素 - 炭素二重結合を通して分子内移動することを明らかにした。しかし、無置換ジプロモスチルベンとの反応では一置換体も生成し、触媒が分子間移動していることがわかった。

さらにこのモデル反応に種々のオレフィン類を添加した結果、2,2'-置換スチルベンの場合は分子内移動が、スチレンなどの一般的なアルケンの場合は分子間移動することが明らかになり、炭素 - 炭素二重結合を有するモノマーの分子内触媒移動は二分子反応で説明できることを明らかにした。

##### **(5) 4,4'-ジプロモポリスチルベンへの選択的両末端アリール化**

さらに共役長の長い 4,4'-ジプロモポリスチルベンに対してトリルボロン酸エステルを反応させて、同様に選択的にアリール二置換体が生成することを明らかにした。すなわち、 $\text{C}=\text{C}$  を含む長い共役主鎖上も Pd 触媒が分子内移動することを明らかにした。

##### **(6) スチルベンモノマーの触媒移動重合**

2,5 位にアルコキシ基を有するスチルベンモノマーの触媒移動型重合を検討した結果、 $t\text{-Bu}_3\text{P}$  配位子の  $\text{Ar-Pd-Br}$  では触媒の Ar 基がポリスチルベン末端に導入されなかったが、 $\text{Ar-Pd-I}$  を用いると Ar 基が高分子末端に導入され、触媒移動機構で重合が進行することを明らかにした。これは  $\text{Ar-Pd-I}$  が  $\text{Ar-Pd-Br}$  に比べて、スチルベンモノマーの  $\text{C}=\text{C}$  によって分解しにくいと考えられる。

#### 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 11 件)

- (1) T. Yokozawa, Y. Nanashima, M. Nojima, Y. Ohta: Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Acceptor Aromatic Monomers and of Donor Carbon-Carbon Double Bond-Containing Monomers; *Macromol. Symp.*, **350**, 22-33 (2015). (査読有。以下「有」と略記) (DOI: 10.1002/masy.201400021)
- (2) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa: Structural Requirements for Palladium Catalyst Transfer on a Carbon-Carbon Double Bond; *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 5682-5685 (2015). (有) (DOI: 10.1021/jacs.5b03113)
- (3) K. Kosaka, Y. Ohta, T. Yokozawa: Influence of the Boron Moiety and Water on Suzuki-Miyaura Catalyst-Transfer Condensation Polymerization; *Macromol. Rapid Commun.*, **36**, 373-377 (2015). (有) (DOI: 10.1002/marc.201400530)

- (4) M. Nojima, R. Saito, Y. Ohta, T. Yokozawa: Investigation of Mizoroki-Heck Coupling Polymerization as a Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Synthesis of Poly(*p*-phenylenevinylene); *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **53**, 543-551 (2015). (有) (DOI: 10.1002/pola.27472)
- (5) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa: Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Synthesis of Poly(*p*-phenylenevinylene); *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 2643-2653 (2014). (有) (DOI: 10.1002/pola.27281)
- (6) Y. Ohta, T. Yokozawa: Chain-Growth Condensation Polymerization for Controlled Synthesis of Polymers; *Adv. Polym. Sci.*, **262**, 191-238 (2013). (有) (DOI: 10.1007/12\_2013\_248)
- (7) T. Yokozawa, Y. Ohta: Scope of Controlled Synthesis via Chain-Growth Condensation Polymerization: from Aromatic Polyamides to  $\pi$ -Conjugated Polymers; *Chem. Commun.*, **49**, 8281-8310 (2013). (有) (DOI: 10.1039/c3cc43603a)
- (8) T. Yokozawa, Y. Nanashima, H. Kohnno, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta: Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Precision Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers; *Pure Appl. Chem.*, **85**, 573-587 (2013). (有) (DOI: org/10.1351/PAC-CON-12-03-13)
- (9) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉: 触媒移動型連鎖縮合重合による 共役系高分子の精密合成; *高分子*, **62**, 236-238 (2013) (査読無し)
- (10) T. Yokozawa, Y. Nanashima, Y. Ohta: Precision Synthesis of n-Type  $\pi$ -Conjugated Polymers in Catalyst-Transfer Condensation Polymerization; *ACS Macro Lett.*, **1**, 862-866 (2012) (有) (DOI: org/10.1021/mz300277s)
- (11) Y. Nanashima, R. Shibata, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for the Synthesis of n-Type  $\pi$ -Conjugated Polymer, Poly(2-dioxaalkylpyridine-3,6-diyl); *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 2643-2653 (2012). (有) (DOI: 10.1002/pola.26152)
- [学会発表] (計 27 件)
- (1) M. Nojima, K. Mikami, Y. Masumoto, Y. Mizukoshi, H. Sato, Y. Ohta, M. Uchiyama, T. Yokozawa, “Unidirectional and Bidirectional Transfer of Catalyst in Catalyst-Transfer Condensation Polymerization”, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), 2014 年 12 月 4 日, 筑波国際会議場 (筑波).
- (2) T. Yokozawa, Y. Nanashima, M. Nojima, Y. Ohta, “Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Acceptor Aromatic Monomers and of Donor Carbon-Carbon Double Bond-Containing Monomers”, Korea-Japan Joint Polymer Symposium 2014 (招待講演), 2014 年 10 月 29 日, Daejeon (Korea).
- (3) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, 「触媒移動型連鎖縮合重合における触媒の挙動」, 第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム (招待講演), 2014 年 10 月 28 日, 東京工業大学 (東京).
- (4) 野嶋雅貴, 已上幸一郎, 増本優衣, 水越祥英, 佐藤 玄, 太田佳宏, 内山真伸, 横澤 勉, 「触媒移動型連鎖縮合重合における遷移金属触媒の分子内移動特性とブロック共重合挙動」, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24 日, 長崎大学 (長崎).
- (5) M. Nojima, K. Mikami, Y. Masumoto, Y. Mizukoshi, H. Sato, Y. Ohta, M. Uchiyama, T. Yokozawa, “Intramolecular Transfer Properties of Transition Metal Catalysts and Block Copolymerization Behavior in Catalyst-Transfer Condensation Polymerization”, Polycondensation 2014, 2014 年 9 月 8 日, 東京工業大学 (東京).
- (6) 横澤 勉, 「縮合系高分子や 共役系高分子の精密合成」, 第 59 回高分子夏季大学 (招待講演), 2014 年 7 月 17 日, TFT ビル (東京).
- (7) T. Yokozawa, M. Nojima, Y. Ohta, “Intramolecular Transfer of Catalyst on Carbon-Carbon Double Bond and Aryl Group for the Synthesis of Well-Defined  $\pi$ -Conjugated Polymers Containing Vinylene Group”, 8th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (招待講演), 2014 年 7 月 4 日, Beijing (China).
- (8) T. Yokozawa, M. Nojima, Y. Ohta, “Intramolecular Transfer of Catalyst on Carbon-Carbon Double Bond for the Synthesis of Well-Defined Conjugated Polymers”, NIMS Conference 2014 (招待講演), 2014 年 7 月 2 日, 筑波国際会議場 (筑波).
- (9) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, “Similar and Different Behavior of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization with Several Catalysts”, NIMS Conference 2014, 2014 年 7 月 2 日, 筑波国際会議場 (筑波).
- (10) 野嶋雅貴, 已上幸一郎, 増本優衣, 水越祥英, 佐藤 玄, 太田佳宏, 内山真伸, 横澤 勉, 「触媒移動型連鎖縮合重合における種々の遷移金属触媒の分子内移動特性」, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 30 日, 名古屋国際会議場 (名古屋).

- (11) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, “Comparative Study of Catalysts for Catalyst-Transfer Condensation Polymerization”, 3rd International Symposium on Controlled/Living Polymerization, 2014年5月3日, Antalya (Turkey).
- (12) T. Yokozawa, M. Nojima, Y. Ohta, “Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Monomers Containing Carbon-Carbon Double Bond”, 3rd International Symposium on Controlled/Living Polymerization (招待講演), 2014年5月2日, Antalya (Turkey).
- (13) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, 「炭素-炭素二重結合と芳香環との共役モノマーの触媒移動型重合におけるモデル反応の検討」, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日, 名古屋大学 (名古屋).
- (14) T. Yokozawa, “Controlled Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers”, International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (招待講演), 2013年9月28日, 淡路夢舞台国際会議場 (淡路).
- (15) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, “Investigation of Heck Coupling Polymerization for the Synthesis of Poly(phenylenevinylene) as a Catalyst-Transfer Chain-Growth Polymerization”, International Symposium on Ionic Polymerization 2013, 2013年9月24日, 淡路夢舞台国際会議場 (淡路).
- (16) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, 「触媒移動型連鎖縮合重合によるポリスチルベンの合成」, 第62回高分子討論会, 2013年9月12日, 金沢大学 (金沢).
- (17) T. Yokozawa, “Controlled Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers in Catalyst-Transfer Condensation Polymerization”, 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (招待講演), 2013年6月4日, Arcachon (France).
- (18) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, “Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Aromatic Monomers Containing C-C Double Bond”, 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems, 2013年6月3日, Arcachon (France).
- (19) T. Yokozawa, “Chemistry of Conjugated Polymers and Catalyst-Transfer Polymerization”, Organic Electronics Summer School (招待講演), 2013年5月29日, Biarritz (France).
- (20) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, 「炭素-炭素二重結合と芳香環との共役モノマーにおける触媒移動型縮合重合性の検討」, 第62回高分子学会年次大会, 2013年5月30日, 京都国際会議場 (京都).
- (21) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, 「炭素-炭素二重結合と芳香環との共役モノマーにおける触媒移動型連鎖縮合重合性の検討」, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日, 立命館大学 (草津).
- (22) M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, “Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Aromatic Monomers Containing C-C Double Bond”, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2012), 2012年12月14日, 神戸国際会議場 (神戸).
- (23) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, 「炭素-炭素二重結合を有する芳香族モノマーにおける触媒移動型連鎖縮合重合の検討」, 第61回高分子討論会, 2012年9月20日, 名古屋工業大学 (名古屋).
- (24) T. Yokozawa, “Controlled Synthesis of n-type  $\pi$ -Conjugated Polymers”, Polycondensation 2012 (招待講演), 2012年9月17日, San Francisco (USA).
- (25) T. Yokozawa, Y. Nanashima, “Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for the Synthesis of n-Type  $\pi$ -Conjugated Polymers”, IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2012) (招待講演), 2012年6月27日, Blacksburg (USA).
- (26) 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, 「鈴木-宮浦カップリング重合を用いたポリ(p-フェニレンビニレン)合成におけるPd触媒移動型連鎖縮合重合の検討」, 第61回高分子学会年次大会, 2012年5月31日, パシフィコ横浜 (横浜).
- (27) 齋藤綾佑, 野嶋雅貴, 太田佳宏, 横澤 勉, 「ポリ(フェニレンビニレン)合成におけるHeckカップリング重合の連鎖重合性の検討」, 第61回高分子学会年次大会, 2012年5月31日, パシフィコ横浜 (横浜).
- 〔図書〕(計1件)
- (1) T. Yokozawa, Y. Ohta: Chain-Growth Condensation Polymerization; In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi, K. Müllene, Eds.; Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 印刷中.
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)
- 〔その他〕
- ホームページ等  
<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/~yokozawalab/frame.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者

横澤 勉 (Yokozawa, Tsutomu)  
神奈川大学・工学部・教授  
研究者番号：80182690

(2)研究分担者

太田 佳宏 (Ohta, Yoshihiro)  
神奈川大学・工学部・特別助教  
研究者番号：90625617

(3)連携研究者

( )

研究者番号：