

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685022

研究課題名(和文) 超分子エンジニアリングによる準安定集積構造の構築と力学的刺激応答材料の創発

研究課題名(英文) Supramolecularly Engineered Construction of Metastable Molecular Assemblies toward Creation of Mechanoresponsive Soft Materials

研究代表者

矢貝 史樹 (Yagai, Shiki)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80344969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円

研究成果の概要(和文)：有機化合物からなる固体材料は、外部からの刺激、例えば、熱、電気、磁場などの刺激に応答してその物性が変化する。しかし、我々の手で直接加えられる刺激、すなわち“押す”や“擦る”といった力学的な刺激に応答して物性が変化する材料の設計は困難である。本研究では、準安定構造と呼ばれる不安定な集合構造を分子に取らせることで、力学的刺激により発光色が変わるメカノクロミック発光材料の設計指針を示すことに成功し、さらにイメージングでバイスへの応用も可能にした。

研究成果の概要(英文)：Organic materials that exhibit tunable luminescence in the solid state under external mechanical stimuli have potential applications in sensors and imaging devices. However, no rational designs have been proposed that impart these mechano-responsive luminescent properties to π -conjugated compounds. In this study we demonstrated a strategy for mechano-responsive luminescent materials by imparting amphiphilic and dipolar characteristics to a luminescent π -conjugated system. The π -conjugated luminophore with a didodecylamino group at one end and a tri(ethylene glycol) ester group at the other end afforded segregated solid structures by separately aggregating its hydrophobic and hydrophilic moieties. In the segregated structures the molecules are aligned in the same direction, thereby generating a conflict between dipole moment between the neighboring molecules. As a result, these metastable solid structures can be transformed through mechanical stimulation to a more stable structure.

研究分野：有機機能材料化学

キーワード：分子集合体 刺激応答性 準安定構造 発光材料 両親媒性 機械的刺激 インクジェット 電子系材料

1. 研究開始当初の背景

機能性分子を超分子的手法を駆使して自発集積させ、ソフトな機能材料を創出する研究が国内外で近年活発に行われている。これら超分子集合体は低分子のデザインと合成により簡便に構築することができ、さらにフレキシブルであるという、いわば結晶とポリマーの利点を併せ持つ材料である。しかしながらその力学的特性は結晶とポリマーの中間であり、結晶よりも脆く、かといってポリマーほどの柔軟性もない。このような超分子集合体の“脆さ”は、実用性を阻む性質ともいえる。本研究では、この“脆さ”を“力学的刺激に敏感である”と逆手にとらえることで、超分子集合体の新たな可能性を探求する。

2. 研究の目的

力学的な刺激にตอบสนองして発光特性が変化する有機材料は、刺激応答性のセンサーやイメージングデバイスへの応用を期待させる新しい研究対象である。¹⁻⁶⁾ これまでに多くの発光性有機化合物が、固体状態でこの“メカノクロミック発光”と呼ばれる特性を示すことが報告されているが、合理的な分子設計の指針は確立されていない。

研究代表者の研究室ではこれまでに、水素結合により機能性色素を自己集合・自己組織化させ、様々なソフトマテリアルを創出してきた。幾つかのプロジェクトにおいて、拡張された共役系を持つ色素のπ-スタッキング相互作用を指向性の高い多重水素結合形成を拮抗させると、刺激に敏感な準安定集合体が構築され、それらがメカノクロミズム（力学的刺激による色彩変化）を示す事を見いだした。^{7,8)} そこで本研究では、準安定集積構造を合理的に構築するための分子設計指針として、2つの比較的強い分子間相互作用を競合させることを提案し、これを実証することを目的とする。

3. 研究の方法

刺激にตอบสนองして変化する物性として発光を選び、両親媒性双極子発光分子1をデザインした(図1a)。1は、発光コアとしてオリゴフェニレンビニレン(OPV)共役骨格を有する。OPV骨格の片側には電子供与性のアミノ基が置換されており、もう片側には電子吸引性のエステル基が置換されている。このためOPV骨格は電子密度の偏りによって中程度の双極子モーメント($\mu = 6.8$ D)を持ち、骨格そのものは双極子モーメントを打ち消し合うような逆平行の充填構造を取り易くなる(図1b)。これは実際類似化合物の単結晶X線解析により証明されている。しかし、1のアミノ基には疎水性長鎖アルキル鎖が、エステル基には親水性エチレングリコール鎖が導入されている。従って1は両親媒性となり、疎水性側鎖と親水性側鎖が分離して会合すると予想される(図1b)。この充填構造は双極子モーメントの向きが揃った準安定

な状態にあると言える。この分子の集積構造と発光特性を解析し、力学的刺激による様々な分光法とX線構造解析・プローブ顕微鏡等を用いて精査した。

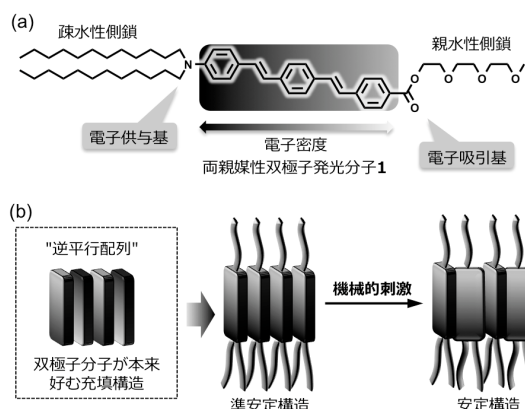


図1. (a) 両親媒性双極子分子1の構造と特徴。(b) 1による準安定構造の形成と刺激応答の模式図。

4. 研究成果

化合物1のアセトニトリル溶液をガラス基板に塗布すると、UV照射下で黄色発光を示す薄膜状分子集合体を得られた(AGG相, 図2a)。この薄膜をカバーガラスの上から手などで軽く押しつぶすと、発光色が橙色に変化し、オイル状の物質に変化した。偏光顕微鏡観察によりシュリーレン模様を観察されたことから、スメクチック液晶(LC)相が形成されていると考えられる。驚いたことに、LC相をスパチュラなどで強く擦ると、発光はさらに緑色へと変化し、流動性のない結晶(CRYST)相が得られた。

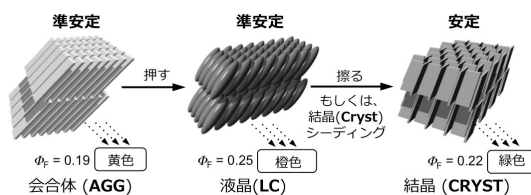


図2. 1の機械的刺激による相変化とそれに伴う発光色変化の模式図。

放射光を用いたAGG相のX線回折実験により、1は溶液キャストにより多層ラメラ集合体を形成することがわかった。分子は層内で傾いており、格子定数 $\alpha = 11.6$ Å, $\beta = 5.09$ Å, $\gamma = 94^\circ$ のオブリーク格子面内秩序を有することも明らかになった。格子定数bが短いことから、OPVの共役平面はface-to-face型のπ-スタッキングを形成していると考えられる。一方LC相ではこのような面内秩序構造は確認できず、層構造に基づく単純な回折のみが観察された。よって、AGG相内に存在するOPV骨格間の双極子反発は、LC相内でOPV骨格が自由に回転することで解消されると考えられる。CRYST相は層構造由来の回折に加え、面内秩序に由来する多数

の回折を与えたが、詳細な帰属には至っていない。

図3は各相の吸収・発光スペクトルである。AGG相におけるOPV骨格の吸収はアセトニトリル溶液に比べて大きく短波長シフト($\lambda_{\max} = 333 \text{ nm}$)し、 π -スタッキングによる励起子相互作用の形成が示された。これはX線回折の結果と一致する。吸収が短波長にシフトしたことから、いわゆるH会合様式をとっていると考えられる。発光性分子がH会合すると通常著しく発光能が低下するが、このH会合体はOPVの遷移双極子モーメントが完全に平行配向しておらず、スタッキング軸周りに回転していると考えられる。結果として、励起子カップリングによって分裂したエネルギー準位のうち低い方の準位への遷移も許容になり、その準位からの発光($\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$)を示したと考えられる。

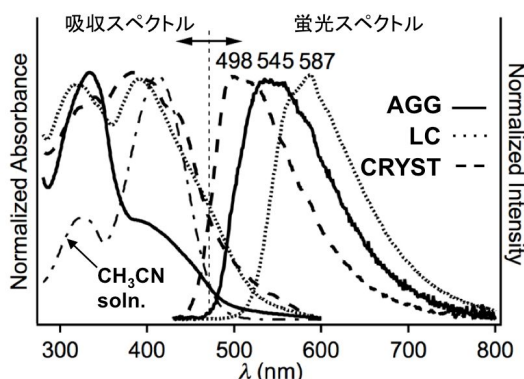


図3. 1の各相の紫外可視吸収スペクトル(左)および蛍光スペクトル(右)。

LC相に変化すると発光は $\lambda_{\max} = 587 \text{ nm}$ に長波長シフトした。時間分解蛍光測定によって測定した蛍光寿命は3相の中で最も長く($\tau = 6.2 \text{ ns}$)、液晶相中で励起されたOPV骨格が顕著な構造緩和を受けていることが示唆される。対照的にCRYST相の発光は最も単波長に観測され($\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$)、蛍光寿命も短いことから、構造緩和が起こりにくくなっていることがわかる。以上のことから、1は多層ラメラ構造を保ったまま機械的刺激によってOPV骨格のスタックの崩壊(AGG LC)と結晶化(LC CRYST)を引き起こし、メカノクロミック発光を示したと考えられる。

興味深いことに、LC相の薄膜試料の一部を擦ると、生成したCRYST相が1時間で1 mmほどの速度で伝播していき、LC薄膜試料がCRYST相に変化することがわかった。これは、CRYST相に触れたLC相が次々と結晶化していくためである。したがって、このLC CRYST相転移は、CRYST相を“たね”としてLC相に接触させても引き起こすことができる(結晶シーディング)。機械的刺激を与えなければLC相は室温で数ヶ月以上は安定である。そこで、何らかの手法で準安定なLC相を安定液晶相へと変化させるこ

とができれば、LC CRYST相転移を情報の書き込みに利用できると考えた。

オリゴエチレングリコール鎖を側鎖に持つ液晶材料は、リチウム塩との錯形成によって液晶相を安定化できることが知られている⁹⁾。そこで我々は、リチウム塩を作用させることで準安定状態にあるLC相を安定状態に変換できないかと考えた。LC相の薄膜をリチウムトリフラート($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)の水溶液に浸してもOPV骨格由来の橙色発光はほとんど変化しなかった。しかしながら、多層ラメラ構造の層間距離が 34 \AA から 60 \AA に広がっていることがX線回折測定によってわかった。リチウム塩がエチレングリコールに錯形成することで、分子の傾きと指組構造が解消されたと考えられる(LC_{Li}相)。この構造変化により、液晶から等方相への転移温度は 47°C (LC相)から 120°C (LC_{Li}相)まで上昇した。さらに重要な変化として、LC_{Li}相に機械的刺激を与えたり、CRYST相を接触させても、結晶相への転移は起こらなくなった。

リチウム塩によるLC相の安定化を利用してインクジェットイメージングのデモンストレーションを試みた。図4aはインクジェット実験の模式図である。ガラス基板にLC相薄膜を作製し、インクにリチウムトリフラートのブタノール溶液を用いて1 cm四方のミカンの絵柄と“ORANGE”の文字を描画した。リチウム塩が入り込むことでLC相はLC_{Li}相に変化するが、先に述べたように発光色は橙色のまま変化しない。したがって、描画したイメージは室内光や紫外光照射下でも読み取ることができない(図4b)。しかし、薄膜試料の数カ所にCRYST相の小片を附着させると、背景のLC相のみがCRYST相に相転移し、描画によりLC_{Li}相となった部分は相転移を起こさないため、UV光で照射すると緑色発光の背景にミカンのマークと“ORANGE”の文字が橙色発光として浮かび上がった(図4c)。溶媒はブタノールが今のところ最適であり、この場合インクジェット後のリチウム塩の拡散を数 $10 \mu\text{m}$ 以内に抑えることができ、 μm オーダーの情報も描画することが可能である。

メカノクロミック発光材料は、我々の手の力で分子の特性を変化させることができる魅力的なローテク刺激応答材料である。しかしながら、電子や光などのハイテク刺激によって駆動する有機ELや有機太陽電池とは異なり、応用性を見出すことは容易ではない。本研究では、準安定構造を超分子的にデザインすることで、メカノクロミック発光材料が合理的に構築できることを示すことに成功した。現在この分子デザインを多様な系化合物に適用しており、汎用性の高い手法であることが明らかになりつつある。さらに、液晶結晶相転位とリチウム塩による相転移制御を活用し、特定の分子を接触させることで情報の読み出しが可能な「分子デコーダ

「」を鍵としたセキュリティーデバイスへの応用を示すことができた。

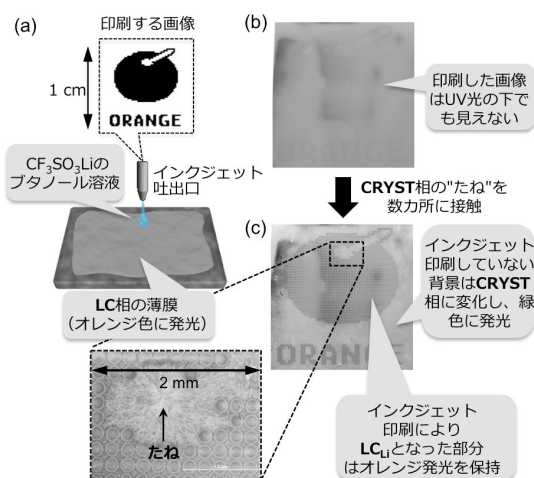


図4. (a) インクジェットイメージング実験の模式図. (b) インクジェット印刷後の薄膜の紫外線照射下での写真. (c) 結晶の"たね"を接触させた後の薄膜の紫外線照射下での写真と、ミカンのヘタ部分の蛍光顕微鏡像.

本研究期間内において、さらに多様な準安定分子集合体デザインすることで、光や熱に応答する有機ナノ材料の構築にも成功した。これは、本手法が刺激応答性の有機材料を構築するためのすぐれた設計指針であることを示している。

<引用文献>

- 1) 務台 俊樹, 荒木 孝二, 現代化学, **2008**, 451, 24.
- 2) Y. Sagara, T. Kato, Nat. Chem., **2009**, *1*, 605.
- 3) Y. Lee, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7778.
- 4) Y. Sagara, T. Mutai, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 1520.
- 5) H. Ito ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10044.
- 6) Y. Sagara, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5175.
- 7) S. Yagai, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3367.
- 8) S. Yagai ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 7983.
- 9) M. Lee, N.-K. Oh, H.-K. Lee, W.-C. Zin, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5567.

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 17 件)

Shiki Yagai, Satoru Okamura, Yujiro Nakano, Mitsuaki Yamauchi, Keiki Kishikawa, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Akira Ueno, Daiki Kuzuhara,

Hiroko Yamada, Tomonori Seki, Hajime Ito, "Design Amphiphilic Dipolar Systems for Stimuli-Responsive Luminescent Materials Using Metastable States"

Nature Communications, **2014**, *5*, 4013.

DOI: 10.1038/ncomms5013 (査読あり)

S. Yagai, K. Iwai, M. Yamauchi, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Uemura, M. Morimoto, H. Wang, F. Würthner, Photocontrol over Self-Assembled Nanostructures of pi-pi Stacked Dyes Supported by the Parallel Conformer of Diarylethene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2602-2606.

DOI: 10.1002/anie.201310773 (査読あり)

X. Lin, M. Hirono, H. Kurata, T. Seki, Y. Maruya, K. Nakayama, S. Yagai, A Perylene Bisimide Organogelator for Chlorinated Solvents, *Asian J. Org. Chem.*, **2014**, *3*, 128-132.

DOI: 10.1002/ajoc.201300252 (査読あり)

X. Lin, Y. Tani, R. Kanda, K. Nakayama, S. Yagai, Indolocarbazoles end-capped with diketopyrrolopyrroles: impact of regioisomerism on the solid-state property and the performance of solution-processed bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 14686-14691.

DOI: 10.1039/C3TA12579C (査読あり)

K. Kawaguchi, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, H. Ito, S. Yagai

Cholesterol-Aided Construction of Distinct Self-Organized Materials from Luminescent Gold(I)-Isocyanide Complex Exhibiting Mechanochromic Luminescence, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 11391-11393

DOI: 10.1039/C3CC47162D (査読あり)

Y. Tani, T. Seki, X. Lin, H. Kurata, S. Yagai, K. Nakayama, Doping Effect of CBP in Bulk-heterojunction Photovoltaic Devices Composed of P3HT and Soluble Perylene Bisimide, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2013**, *578*, 88-94

DOI:

10.1080/15421406.2013.804393 (査読あり)

M. Yamauchi, Y. Chiba, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Yagai

Self-Assembled Nanofibrils and Nanorings from Oligo(*p*-phenylenevinylene) Dimers, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 799-800.

DOI: 10.1246/cl.130303 (査読あり)

M. Yamauchi, S. Kubota, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Ajayaghosh, S. Yagai

Guided supramolecular polymerization of oligo(*p*-phenylenevinylene) functionalized bismelamines, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4941-4943.

DOI: 10.1039/C3CC41461B (査読あり)

S. Yagai, K. Ishiwatari, X. Lin, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Uemura, Rational Design of Photoresponsive Supramolecular Assemblies Based on Diarylethene, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 6971-6975.

DOI: 10.1002/chem.201300282(査読あり)

X. Lin, M. Hirono, T. Seki, H. Kurata, T. Karatsu, A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Ohba, A. Saeki, S. Seki, S. Yagai, Covalent Modular Approach for Dimension-Controlled Self-Organization of Perylene Bisimide Dyes, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 6561-6565.

DOI: 10.1002/chem.201300039(査読あり)

T. Seki, X. Lin, S. Yagai

Supramolecular Engineering of Perylene Bisimide Assemblies Based on Complementary Multiple Hydrogen Bonding Interactions, *Asian J. Org. Chem.*, **2013**, *2*, 708-724.

DOI: 10.1002/ajoc.201300025(査読あり)

M. Kohri, H. Kohma, Y. Shinoda, M. Yamauchi, S. Yagai, T. Kojima, T. Taniguchi, K. Kishikawa, Colorless functional polydopamine thin layer as a basis for polymer capsules, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 2696-2702.

DOI: 10.1039/C3PY00181D(査読あり)

S. Yagai, M. Yamauchi, A. Kobayashi, T. Karatsu, A. Kitamura, T. Ohba, Y. Kikkawa, Control over Hierarchy Levels in the Self-Assembly of Stackable Nanotoroids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 18205-18208.

DOI: 10.1021/ja308519b(査読あり)

S. Yagai, K. Iwai, T. Karatsu, A. Kitamura, Photoswitchable Exciton Coupling in Merocyanine-Diarylethene

Multichromophore Hydrogen-Bonded Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 9679-9683.

DOI: 10.1002/anie.201205504(査読あり)

S. Yagai, Y. Goto, L. Xu, T. Karatsu, A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Kikkawa, A. Saeki, S. Seki, Self-Organization of Hydrogen-Bonding Naphthalene Chromophores into J-type Nanoring and H-type Nanorod: Impact of Regioisomerism, **2012**, *51*, 6643-6647.

DOI: 10.1002/anie.201201436(査読あり)

S. Yagai, M. Usui, T. Seki, H. Murayama, Y. Kikkawa, S. Uemura, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Asano, S. Seki, Supramolecularly Engineered Perylene Bisimides Assemblies Exhibiting Thermal Transition from Columnar to Multilamellar Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 7983-7994.

DOI: 10.1021/ja30257b(査読あり)

T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Yagai, Perylene Bisimide Organogels Formed by Melamine•Cyanurate/Barbiturate

Hydrogen-Bonded Tapes, *Polymer J.*, **2012**, *44*, 600-606.

DOI: 10.1038/pj.2012.22(査読あり)

〔学会発表〕(計 83 件)

紙面の関係上、代表的なものに絞る

Shiki Yagai

Supramolecular Design of Metastable Phase for Stimuli-Responsive Organic Materials GRK 1221: Electronic Properties in π -Conjugated Materials, 2015/3/10-13, Universitat Wurzburg (Wurzburg, Germany)

矢貝史樹

刺激応答性分子集合体のデザイン～光から機械的刺激まで～

東海分子研究会, 2014/9/5, 湯元グリーンホテル(三重県三重郡菟野町)

Shiki Yagai

Supramolecular Design of Metastable Phase for Stimuli-Responsive Organic Materials NIMS Conference 2014, 2014/7/1-3, EPOCHAL TSUKUBA (Tsukuba, Japan)

矢貝史樹

刺激応答型 π 系分子集積体のデザイン

日本化学会第 94 春季年会, 2014/3/26-30, 名古屋大学(愛知県名古屋市)

矢貝史樹

ジアリールエテンによる機能性色素集合体の光制御

第 23 回 日本 MRS 年次大会, 2013/12/9-11, 横浜市開港記念会館(神奈川県横浜市)

川口皓奨, 関朋宏, 唐津孝, 北村彰英, 伊藤肇, 矢貝史樹

オリゴエチレングリコール鎖を有する金イソシアニド錯体の刺激応答性多色発光

第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013/10/21-23, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

岡村諭, 関朋宏, 伊藤肇, 矢貝史樹

合理的な分子設計に基づいた発光性メカノクロミズムの発現

第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013/10/21-23, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

矢貝史樹

エキゾチック色素集合体から機能性材料への展開

第 2 回エキゾチック自己組織化材料シンポジウム, 2013/9/10, 名古屋大学(愛知県名古屋市)

Shiki Yagai

Molecular Design Toward Photoresponsive Supramolecular Assemblies

96th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, 2013/5/26-30, Quebec City Convention Center (Quebec, Canada)

S. Yagai

Molecular Design Toward Highly Organized Artificial Dye Assemblies

Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2013/1/18-21, Okazaki Conference Center (Okazaki, Japan)

S. Okamura, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Yagai

Multistimuli-Responsive Luminescence Behavior of Amphiphilic Dipolar Molecules International Workshop on Soft Interface Sciences for Young Scientists 2012, 2012/11/22, AIST (Tsukuba, Japan)

矢貝史樹

超分子エンジニアリングによる機能性色素のナノマテリアル化

第 2 回日本化学会化学フェスタ 2012, 2012/10/15-16, 東京工業大学(東京都目黒区)

Shiki Yagai

Supramolecular Construction of J-type Nanoring and H-type Nanorod

IUMRS-ICEM2012, 2012/9/28, PACIFICO YOKOHAMA (Yokohama, Japan)

矢貝史樹

水素結合を基盤とした機能性分子の自己組織化

創剤フォーラム, 2012/9/28, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

矢貝史樹, 川口皓奨, 唐津孝, 北村彰英, 伊藤肇

金イソシアニド錯体からなる発光性自己集合体

第 61 回高分子討論会, 2012/9/19-21, 名古屋工業大学(愛知県名古屋市)

矢貝史樹, 岡村愉, 唐津孝, 北村彰英
両親媒性双極子分子の刺激応答性発光

第 61 回高分子討論会, 2012/9/19-21, 名古屋工業大学(愛知県名古屋市)

矢貝史樹, 岡村愉, 唐津孝, 北村彰英
多色発光を示す両親媒性双極子分子集合体

2012 年光化学討論会, 2012/9/12-14, 東京工業大学(東京都目黒区)

Shiki Yagai

Supramolecular Engineering of Nanostructured Functional Dye Assemblies

Seminar for Prof. Soo Young Park Laboratory, 2012/6/28, Seoul University (Seoul, Korea)

Shiki Yagai

Supramolecular engineering of nanostructured functional assemblies

Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), 2012/6/25-29, Seoul Palace (Seoul, Korea)

矢貝史樹

ユニークな構造と機能を有する π 系ナノ構造の創製

第 121 回生物有機化学・草津セミナー,

2012/4/14, 立命館大学(滋賀県草津市)

〔図書〕(計 1 件)

松浦和則, 角五彰, 岸村顕広, 佐伯昭紀, 竹岡敬和, 内藤昌信, 中西尚志, 舟橋正浩, 矢貝史樹

エキスパート応用化学シリーズ 有機機能材料

講談社, 2014, 255 ページ

〔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://chem.tf.chiba-u.jp/yagai/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢貝 史樹 (YAGAI Shiki)

千葉大学大学院工学研究科 准教授

研究者番号: 80344969

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし