

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288064

研究課題名(和文)自己会合性金属錯体高分子を用いた異種金属複合ナノ粒子の定量的合成と機能展開

研究課題名(英文) Synthesis and Characterization of Hetero-metal Nanoparticles within Amphiphilic Copolymer Micelle as a Template Controlling Metal Ion Concentration

研究代表者

大塚 英典 (Hidenori, Otsuka)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：00344193

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、両親媒性ブロック共重合体からなるミセルのコアに局在化した金属配位部位を反応場とした、ナノ粒子の定量的合成法について検討した。親水性を有するポリエチレングリコール(PEG)の末端から、金属錯体形成能と金属イオン還元能を有するジピコリルアミン(DPA)を連鎖的に重合したブロック共重合体PEG-b-DPAを合成した。白金(Pt)錯体化率の異なるミセルを形成後、Ptイオンを還元することでPtナノ粒子を定量的に制御、担持したPEG-b-DPA-Pt(NPs)を作製した。さらに、Pt-Ag複合ナノ粒子の合成にも成功し、触媒活性やSOD活性の特徴を明らかとした。

研究成果の概要(英文)：We found that amphiphilic block copolymer (PEG-b-DPA) composed of poly(ethylene glycol) (PEG) as hydrophilic segment and 2,2-dipicolylamine (DPA) as hydrophobic and metal-coordination segment can be highly stable template for synthesizing platinum (Pt) NPs. PEG-b-DPA-Pt(II) obtained by the complexation with  $K_2PtCl_4$  self-assembled into micelles with partially-localized Pt(II) in micelle core. The following reduction of Pt(II) provided homogeneously distributed Pt NPs (1-2 nm) in micelle (PEG-b-DPA-Pt(NPs)).

The significantly high redox-activity of PEG-b-DPA-Pt(NPs) promoted the spontaneous reduction of Ag ions. Elemental analysis suggested the formation of core-shell type (Pt@Ag) bimetallic NPs. These results suggested that the improved redox-activity by the combination of PEG-b-DPA with Pt NPs was attributed to the interchange of redox-active species between DPA and Pt NPs. Furthermore, redox activity of the Pt@Ag NPs was studied from chemical and biological view points.

研究分野：コロイド界面化学、生体材料

キーワード：ナノ粒子 触媒機能 自己会合ミセル 複合金属ナノ粒子 活性酸素消去能

1. 研究開始当初の背景

我々は、Poly(ethylene glycol) (PEG) とアルキル化ピリジン(Py) から構成される両親媒性高分子が、安定な表面修飾剤となることを見出している(図1)。アルキル鎖間の集積を利用したピリジンユニットの表面への多点吸着は、マルチバレント効果による吸着層の優れた界面安定化を促し、結果として長期に安定な高分子修飾を達成する。その安定化に重要な点は、高分子の一次構造制御により、分子中にピリジン連鎖をバランス良く配列させ、高分子の相分離性をコントロールすることである。この修飾剤は、ピリジンを介した非共有結合を金属/半導体への吸着駆動力とするため、吸着安定性は、定評のある共有結合を介した修飾剤(例えばチオール基を用いる場合)に匹敵するのみならず、非共有結合を生かした高い酸化劣化耐性を有することも確認している(引用文献 1-5)。このような特徴を有する“アルキル化ピリジン分散剤”の更なる機能として、申請者らは自動還元的に金属ナノ粒子が合成できることを見出した(引用文献 3)。

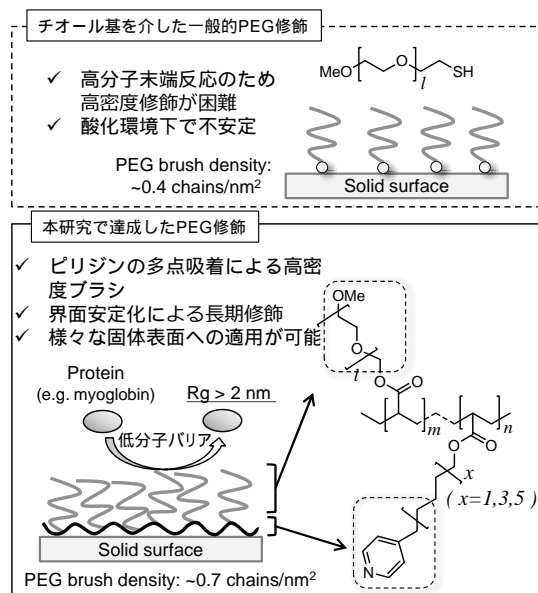


図1 ピリジンユニットを有する両親媒性高分子の高密度修飾

2. 研究の目的

本研究では、Pyの金属配位能をより強化した2,2-dipicolylamine (DPA)に着目した。オリジナルに設計した“DPA-金属錯体を構成成分とする両親媒性ブロック共重合体(PEG-b-DPA-Pt)が形成するミセルのコアに局在した金属配位部位を反応場とした、異種金属複合ナノ粒子の定量的合成法を確立する(図2)。次にこれを利用し、触媒能と活性酸素種の消去能において、これまでにない高い活性効果を達成する。具体的には

(1) 金属イオン供給源をミセルコア部に閉じ込めた金属錯体に限定するため、環境低負荷な水中で、極めて単分散に粒径を制御した

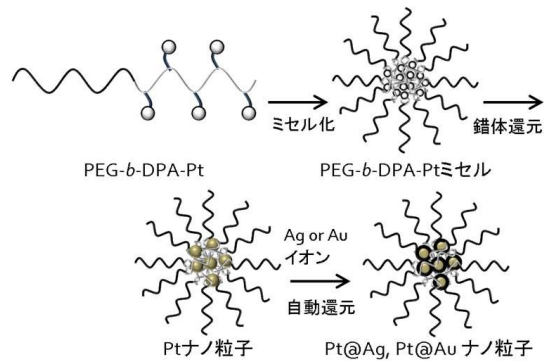


図2 .PEG-b-DPA のミセル内 複合金属ナノ粒子の合成スキーム

ナノ粒子合成が可能なことを実証する。

(2) 金属イオンの還元量は、高分子構造の違いに応じて変化し、また多段階的還元が可能であることから、元素比を様々に規定可能な合金ナノ粒子やコア-シェルナノ粒子の創製が期待できる。そこで、異種金属イオンの多段階還元によるコア-シェルナノ粒子の調整、精密に原子組成が制御されたコア-シェルナノ粒子の触媒機能、活性酸素種消去機能の系統的評価を行う。

3. 研究の方法

(1) PEG-b-DPA-Pt および Pt ナノ粒子の合成

PEG-b-DPA は、PEG5k-macro CTA および DPA monomer を用いた RAFT 重合により合成した。得られた PEG-b-DPA と Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を MeOH 溶液中で反応させ、白金錯体化した PEG-b-DPA-Pt を合成した。分子組成および錯体化は <sup>1</sup>H-NMR 解析により確認した。DMSO に溶解させた PEG-b-DPA-Pt を PBS 中で透析することにより、ミセルを形成させた。ミセル溶液に還元剤である水酸化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>, 100 eq. vs Pt) を加え、室温で1日攪拌し Pt ナノ粒子を合成した。ミセルの粒径は動的光散乱 (DLS) 測定から、Pt ナノ粒子の形成は走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察から、触媒活性は 4-nitrophenol を用いた還元反応により評価した。

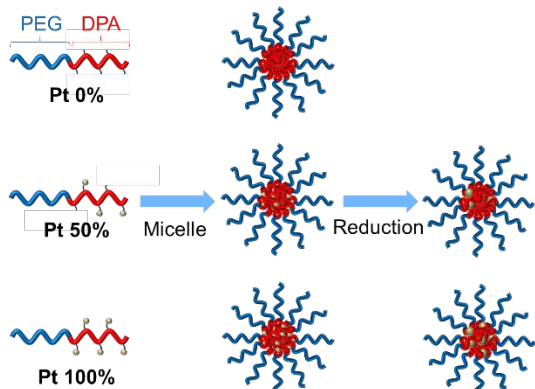
(2) PEG-b-DPA-Pt(NPs)+Ag 合金ナノ粒子 (コア-シェル型) の合成

続いて PEG-b-DPA-Pt(NPs) ミセル分散溶液に硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>) を加え 50 で1日静置することで、Ag ナノ粒子の作製を行った (PEG-b-DPA-Pt(NPs)+Ag)。Ag ナノ粒子の形成は紫外可視分光法 (UV-vis) スペクトル測定から、Ag イオン還元メカニズムは 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) を用いたラジカル消去試験から評価した。

(3) Pt 錯体化率の異なる PEG-b-DPA-Pt ミセルの合成と Pt ナノ粒子合成

高分子中の金属イオン錯体化率は自在に制御可能であることから、ミセル内金属元素数

が制御された反応場での金属ナノ粒子合成が可能と考えられる。Pt 錯体化率の異なる PEG-*b*-DPA-Pt を用いた、ミセル内 Pt イオン濃度の制御とナノ粒子化について検討した(スキーム 1)。



スキーム 1. 錯体化率の異なる PEG-*b*-DPA-Pt ミセル、および PEG-*b*-DPA-Pt(NPs) ナノ粒子の合成。

分子量 5000 の PEG 末端から RAFT 重合により合成した PEG5k-*b*-DPA と種々濃度の Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を MeOH 中で反応させることで、錯体化率の異なる PEG5k-*b*-DPA-Pt(X%) を合成した。臨界ミセル濃度 (cmc) は 1-Pyrenecarboxaldehyde を用いた可溶化法により評価した。ミセルの粒径および会合数は、動的静的光散乱 (DLS, SLS) 測定から評価した。ミセル溶液に水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>, 100 eq. vs Pt) を加え、室温で 1 日攪拌することで Pt ナノ粒子担持ミセルを作製した (PEG5k-*b*-DPA-Pt(NPs))。Pt ナノ粒子の形成は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察から、ミセル内 Pt 濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) により評価した。さらに、得られた PEG5k-*b*-DPA-Pt(NPs) のスーパーオキシドアニオン消去活性 (SOD 活性) について評価した。

#### 4. 研究成果

(1) PEG-*b*-DPA-Pt および Pt ナノ粒子の合成

<sup>1</sup>H-NMR 解析から、DPA ユニットが 56 連鎖の PEG-*b*-DPA の合成と、全 DPA ユニットの Pt 錯体化を確認した。PEG-*b*-DPA-Pt ミセルの DLS 測定結果から、粒径約 80 - 100 nm の単分散なミセルの形成が確認された。還元前後における PEG-*b*-DPA-Pt ミセルの粒径・多分散指数には大きな変化が見られなかったことから、ミセル内部での還元反応の進行が示唆された。図 3 に、PEG-*b*-DPA-Pt(NPs) の STEM 像を示す。ミセルコアに分散した 1-2 nm の Pt ナノ粒子の生成が確認できた。また PEG-*b*-DPA-Pt(NPs) の触媒活性評価からは、PEG-*b*-DPA-Pt(NPs) が触媒として繰り返し利用が可能であり、容易に回収・水中再分散することが示唆され、触媒としての有用性が

確認された。

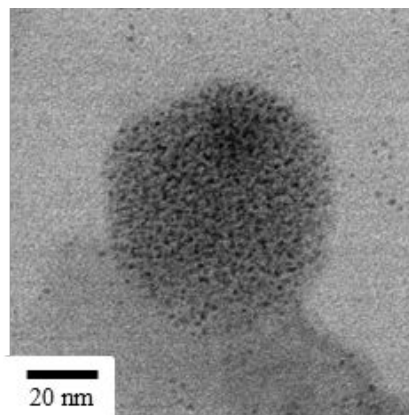


図 3. PEG-*b*-DPA-Pt(NPs) の STEM 解析結果

(2) PEG-*b*-DPA-Pt(NPs)+Ag 合金ナノ粒子 (コア-シェル型) の合成

次に、Ag イオン添加による自動還元的 Pt-Ag 複合金属ナノ粒子の作製を試みた。UV-vis スペクトル測定結果より、410 nm に Ag ナノ粒子のプラズモン共鳴由来のピークの出現が観察された。興味深いことに、PEG-*b*-DPA ミセル溶液に Ag イオンの添加を行った系では、Ag イオンの自動還元が観察されなかった。Pt ナノ粒子存在下でのみ Ag イオンの還元が誘起され、Ag ナノ粒子が生成したことが示唆された。PEG-*b*-DPA-Pt(NPs)+Ag 複合金属ナノ粒子の触媒活性は、PEG-*b*-DPA-Pt(NPs) や Ag ナノ粒子単体、およびそれぞれの混合物と比較して約 1000 倍に向上したことから (図 4)、

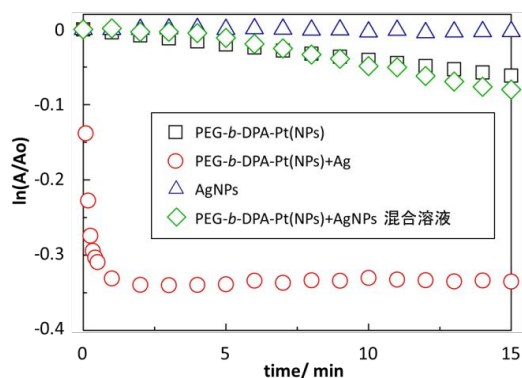


図 4. 4-nitrophenol の還元反応に対する各種ナノ粒子の触媒活性。ln(A/A<sub>0</sub>)の時間変化。

Pt-Ag 複合金属ナノ粒子の生成が示唆された。DPPH を用いたラジカル消去試験より、DPA からの電子の放出と Pt ナノ粒子のラジカルスカベンジ能が確認されたことから、Ag ナノ粒子は電子還元により誘起されると考えられる。つまり、DPA のアミン部位の不对

電子から放出された電子が、Pt ナノ粒子の表層に局在化し、Pt ナノ粒子上に Ag イオンがデポジットされたと考えられる。

(3) Pt 錯体化率の異なる PEG-*b*-DPA-Pt ミセルの合成と Pt ナノ粒子合成

Table 1 に錯体化率の異なる PEG-*b*-PDPA-Pt (X%; X = 14, 53, 83, 100) ミセルの物性を示す。NMR 解析の結果、DPA ユニットがそれぞれ錯体化された PEG5k-*b*-DPA-Pt (X%; X = 14, 53, 77, 100) の合成を確認した。PEG-*b*-PDPA-Pt の cmc および粒径は、錯体化率の増加とともに増大したことから、1 高分子当たりの相分離性の変化が示唆された。PEG-*b*-DPA-Pt は、100 nm 程度の比較的単分散なミセルを形成した一方で、1 ミセル当たりの会合分子数は錯体化率によらず、ほぼ同程度であった。これらの結果は、PEG5k-*b*-DPA-Pt の錯体化率制御に基づいて、ミセル内 Pt 量を制御可能であることを示唆する。

**Table 1.** Critical micelle concentration (cmc), micelle size for before Pt ion reduction, association number obtained from dynamic and static light scattering for the PEG-*b*-PDPA-Pt micelles.

Complexation rate/ %	cmc/ $\mu\text{M}$	Diameter/ nm <sup>a</sup>	Association number/ molecules per micelle <sup>b</sup>
0	0.697	83.0	40.5
14	2.14	92.8	39.6
53	2.76	103.1	37.0
83	4.45	114.8	39.7
100	6.17	130.5	37.5

<sup>a</sup> Cumulant method.

<sup>b</sup> These values were obtained from the Zimm plots at 0.5, 1.0, and 2.0 mg/mL. These values were calculated from the  $M_w$ ,app values and the molecular weight of amphiphilic copolymers.

EG5k-*b*-DPA-Pt ミセルを鋳型としたナノ粒子の合成では、ミセル内 Pt イオン濃度に依存したナノ粒子形成が示唆された。還元前後における PEG5k-*b*-DPA-Pt ミセルの粒径・多分散指数には大きな変化が確認されなかったことから、ミセル内部での還元反応の進行が示唆された。実際、TEM 観察では、PEG5k-*b*-DPA-Pt ミセル内に分散担持された 1-2 nm の Pt ナノ粒子が確認できた。ICP 測定から測定したミセル内 Pt 濃度は、錯体化率の増加とともに上昇した (Figure 2)。これは、PEG5k-*b*-DPA-Pt の錯体化率制御に基づいて、ミセル内金属元素数を定量的に制御可能であることを示している。さらに、どの錯体化率においても還元前後の Pt 濃度はほとんど変化がなかったことから、ミセル内閉空間に閉じた金属ナノ粒子合成が可能であることもわかった。

得られた PEG5k-*b*-DPA-Pt (NPs) の SOD 活

性を評価したところ、錯体化率の増加に伴う SOD 活性の向上が確認された。以上より、高分子中の Pt 錯体化率を自在に制御した PEG5k-*b*-DPA-Pt を反応場として用いることで、ミセル内元素濃度を規定した Pt ナノ粒子担持ミセルの合成に成功したと考えられる。

#### <引用文献>

1. Synthesis of Polypyridine-graft-PEG Copolymer for Protein Repellent and Stable Interface. Satomi, T; Ueno, K; Fujita, Y; Kobayashi, H; Tanaka, J; Mitamura, Y; Tateishi, T; Otsuka, H; J. Nanosci. Nanotechnol., Volume 6, Number 6, pp. 1792-1796(5), 2006. (査読有)
2. Carbohydrate-Based Amphiphilic Diblock Copolymers With Pyridine for the Sensitive Detection of Protein Binding. Hidenori Otsuka, Toshiya Hagiwara, Sayuri Yamamoto, J. Nanosci. Nanotechnol., 14(9), 6764-6773, 2014. (査読有)
3. Physicochemical characterization of the comb-type Pyridine-co-PEG copolymer at the interface, Hidenori Otsuka, Masayuki Fukaiishi, Takashi Ishizuka, Yoshihiro Saito, J. Nanosci. Nanotechnol., Volume 13, Number 1, 2013, 537-544. (査読有)
4. Amphiphilic Copolymer of Poly(ethylene glycol)-block-Polypyridine; Synthesis, Physicochemical Characterization, and Adsorption onto Silica Nanoparticle. Daisuke Matsukuma, Yukie Maejima, Yusuke Ikenaga, Taketomo Sanbai, Koji Ueno, and Hidenori Otsuka, J. Nanosci. Nanotechnol., 14(9), 6774-6780, 2014. (査読有)
5. Self-Assembly of Poly(ethylene glycol)-block-Polypyridine Copolymer into Micelles and at Silica Surface: Effect of molecular architecture on Silica Dispersion. Hidenori Otsuka, Daisuke Matsukuma, Taketomo, Sanbai, Yusuke Ikenaga, Colloid Polym. Sci., 292, 291-300, 2014. (査読有)

#### 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 15 件)

1. Matsukuma, D., Sanbai, T., and Otsuka, H. UCST-type phase transition driven by protein-derived polypeptide employing gelatin and chitosan. Polym.

- Adv. Technol., in press.  
DOI: 10.1002/pat.4033 (査読有)
2. Iijima, M., Ulkoski, D., Sakuma, S., Matsukuma, D., Nishiyama, N., Otsuka, H. and Scholz, C. Synthesis of PEGylated poly(amino acid) pentablock copolymers and their self-assembly. *Polym. Int.*, 65: 1132-1141. (2016)  
DOI: 10.1002/pi.5159 (査読有)
  3. Gold Nanorod Functionalized with Self-assembled Glycopolymers for Ultrasensitive Detection of Proteins. Hidenori Otsuka, Yuki Muramatsu, and Daisuke Matsukuma, *Chem. Lett.*, 44(2), 132-134, 2015.  
doi.org/10.1246/cl.140943 (査読有)
  4. Thermo-responsive Reversible Phase-transition of Alginate Based Semi-IPN Gel through Self-assembly of Interpenetrated Elastin-Like Polypeptide. Daisuke Matsukuma, Hidenori Otsuka, *Chem. Lett.*, 44(1), 26-28, 2015.  
doi.org/10.1246/cl.140848 (査読有)
  5. Otsuka, H., Matsukuma, D., Sanbai, T., and Ikenaga, Y., Self-Assembly of Poly(ethylene glycol)-block-polypyridine copolymer into micelles and at silica surface: Effect of molecular architecture on silica dispersion. *Colloid Polym. Sci.*, 292, 291-300 (2014).  
doi:10.1007/s00396-013-3062-2 (査読有)
  6. Matsukuma, D., Maejima, Y., Ikenaga, Y., Sanbai, T., Ueno, K., and Otsuka, H., Amphiphilic copolymer of poly(ethylene glycol)-block-polypyridine; Synthesis, physicochemical characterization, and adsorption onto silica nanoparticle. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14(9), 6774-6780 (2014).  
DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9366> (査読有)
  7. Kutsuzawa, K., Suzuki, T., Kishimoto, H., Murakami, A., Azuma, T., Abe, R., and Otsuka, H., Highly robust protein production by coculture of CHO spheroids layered on feeder cells in serum-free medium. *Colloid Polym. Sci.*, 292, 839-848 (2014).  
doi:10.1007/s00396-013-3093-8 (査読有)
  8. Otsuka, H., Sasaki, K., Okimura, S., Nagamura, M., Watanabe, R., and Kawabe, M., Contribution of fibroblasts cultured on 3D silica nonwoven fabrics to the co-cultured hepatocytes function. *Chem. Lett.*, 43, 343-345 (2014).  
doi.org/10.1246/cl.130955 (査読有)
  9. Otsuka, H., Hagiwara, T., and Yamamoto, S., Carbohydrate-based amphiphilic diblock copolymers with pyridine for the sensitive detection of protein binding. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14(9), 6764-6773 (2014).  
doi.org/10.1166/jnn.2014.9365 (査読有)
- 他 6 件
- [学会発表](計 75 件)
1. (招待講演) 大塚英典, 「細胞の三次元高機能化培養を目指した高分子材料の開発」, 大塚 英典, 分子ナノテクノロジー 第 174 委員会委員総会および第 54 回研究会, 京都テルサ 2016 年 6 月 3 日.
  2. (招待講演) 大塚英典, <生体機能発現に向けた>細胞培養・スフェロイド化技術, 大塚英典, 情報機構セミナー, 東京・大井町・きゅりあん, 2017 年 1 月 23 日.
  3. (招待講演) 大塚英典, 高分子界面制御によるバイオマテリアルの機能化, 大塚英典, 分子複合材料の界面と機能, 高分子表面研究会, 神楽坂, 2016.
  4. (招待講演) 大塚英典, 生体適合性材料の物性解析: 一次構造の異なるエチレンオキシド重合体表面の生体適合性, 大塚英典, TP 招待講演(バイオ技術の新展開), 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 2016.
  5. (招待講演) 大塚英典, 高分子表面の水和膨潤特性とその医療材料機能, 大塚英典, 日本表面科学会関東支部第 5 回関東支部セミナー, 2016 年 11 月 26 日, 東京大学理学部化学本館 5 階講堂
  6. (招待講演) 大塚英典, 生体適合性界面の構築と再生医療への展開, 東京理科大学・日本医科大学第 2 回合同シンポジウム, 葛飾, 12 月 12 日(2015).
  7. (招待講演) Otsuka, H., Nanofabrication of Nonfouling Surfaces for Biomedical Application. 25th Annual Meeting of MRS-J (2015), Nano-biotechnologies on Interfaces, Yokohama, Japan, December 8 - 10(2015).
  8. (招待講演) 大塚英典, ナノ粒子の表面修飾技術と分散性・機能性付与 生体材料への適用等, 情報機構セミナー「ナノ粒子・微粒子の表面修飾技術と分散性・機能性付与」, 大井町, 3 月 5 日(2015).
  9. 久森章史, 松隈大輔, 大塚英典, 酸化還

元活性を有する両親媒性高分子を用いた金属イオン還元挙動の観察、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、3 月 24-27 日(2016)。

10. 小津間大介、嶋田紘尚、藤倉大史、松隈大輔、大塚英典、効果的な DNA の構造変異を導く遷移金属錯体の高分子化効果とその抗癌活性評価、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、3 月 24-27 日(2016)。
11. 赤峯和敏、佐藤隆太郎、松隈大輔、大塚英典、オリゴエチレングリコール重合体表面の修飾密度に依存した特異的水和挙動とタンパク質吸着抑制能との相関、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、3 月 24-27 日(2016)。
12. 野口周人、小津間大介、松隈大輔、大塚英典、ピリジン含有両親媒性高分子の構造設計に基づく微粒子界面制御と医療応用、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、3 月 24-27 日(2016)。
13. 松隈大輔、前島雪絵、大塚英典、PEG-block-Poly(pyridine) の一次構造特異的な酸化還元活性の発現、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、3 月 24-27 日(2016)。

他 62 件

〔図書〕(計 10 件)

1. S. Ishikawa, K. Iijima, H. Otsuka, Nanofabrication of Nonfouling Surfaces for Micropatterning of Cell and Microtissue, in Nanobiomaterials: Nanostructured materials for biomedical applications, edited by Roger Narayan, in press, Elsevier.
2. Matsukuma, D., and Otsuka, H., "Biocompatible Interface Responsive to an Environment Change in the Living Body" in "Stimuli-Responsive Interfaces: Fabrication and Application", Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2017. ISBN 978-981-10-2461-0, DOI 10.1007/978-981-10-2463-4
3. Matsukuma, D., and Otsuka, H., "Strategies of Metal Nanoparticles for Nanobiology", in "Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, Published Online: 24 SEP 2016, DOI: 10.1002/9781119075691.ch66.
4. 大塚英典、医療用ナノ粒子に必要な表面修飾、機能化と分散安定化、ナノ粒子表面修飾・分析評価技術～各種表面修飾の方法と修飾状態の分析・評価技術～、(株)情報機構、第 5 章第 1 節(2016)。
5. Otsuka, H., "Micropatterning of cell aggregate in three dimension for in

vivo mimicking cell culture", in "Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development", Elsevier, ISBN: 978-0-444-62614-1, Chapter 11, pp223-241 (2014)

6. Matsukuma, D., and Otsuka, H., "PEGylation for biocompatible surface", in "Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development", Elsevier, ISBN: 978-0-444-62614-1, Chapter 13, pp261-283 (2014).

他 4 件

〔産業財産権〕

出願状況(計 5 件)

名称: 細胞内送達用高分子担体  
発明者: 大塚英典、松隈大輔、村松佑紀  
権利者: 東京理科大学  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2015/056364  
出願年月日: 2015.3.4  
国内外の別: 国際出願

他 4 件

取得状況(計 4 件)

名称: 金 - 銀コアシェルナノロッド粒子及びその製造方法  
発明者: 大塚英典、松隈大輔、村松佑紀  
権利者: 東京理科大学  
種類: 特許  
番号: US9156088  
取得年月日: 2015/10/13  
国内外の別: 国際特許(米国)

他 3 件

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/applchem/study/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
大塚 英典 (OTSUKA Hidenori)  
東京理科大学・理学部第一部・応用化学科・教授  
研究者番号: 00344193

(3) 連携研究者

松隈 大輔 (MATSUKUMA Daisuke)  
東京理科大学・理学部第一部・応用化学科・嘱託助教  
研究者番号: 30569174