

## 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24年 5月25日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350035

研究課題名（和文）プロトン共役電子移動に基づく高効率・高選択的酸化触媒系の構築

研究課題名（英文）Construction of highly efficient and highly selective catalytic oxidation systems based on proton-coupled electron transfer

研究代表者

小島 隆彦 (KOJIMA TAKAHIKO)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012

研究成果の概要（和文）：

ルテニウム(II)-ピリジルアミン錯体におけるプロトン共役電子移動によるルテニウム(IV)-オキソ錯体の合成とキャラクタリゼーション、及びその有機化合物の酸化反応機構に関する研究を行った。その中で、Ru(IV)-オキソ錯体のスピン状態が反応性に影響がないことを明らかにし、C-H 水酸化における酸素リバウンド機構の初めての直接観測、C-H 酸化反応機構の速度論的解明を行った。それらの結果に基づいて、水中における有機物の高効率・高選択的酸化触媒反応系の構築に成功した。

研究成果の概要（英文）：

We have established highly efficient and highly selective catalytic oxidation systems for organic substrates using Ru(II)-pyridylamine-aqua complexes as catalysts in aqueous buffer solutions. In those reactions, Ru(IV)-oxo complexes were formed via proton-coupled electron transfer and their characterization were made by spectroscopic and crystallographic methods and DFT calculations. In this research, we have clarified that the spin states of Ru(IV)-oxo complexes do not affect their reactivity. We have also succeeded in the direct observation of the “oxygen-rebound” mechanism in C-H hydroxylation for the first time and elucidated the reaction mechanism of C-H oxidation in the light of kinetic analysis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2009 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2011 年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総 計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ルテニウム錯体・高原子価オキソ錯体・プロトン共役電子移動・環境／エネルギー・外部基質酸化触媒系

## 1. 研究開始当初の背景

光合成系の酸素発生中心(OEC)であるマンガーン-オキソ4核クラスターにおいては、マンガーンイオンに配位した水分子から逐次的にプ

ロトンと電子を奪い、プロトン共役電子移動(PCET)を鍵として高原子価マンガーン-オキソ錯体を形成し、水分子を酸素分子へと触媒的に酸化している。この反応機構に学べば、金

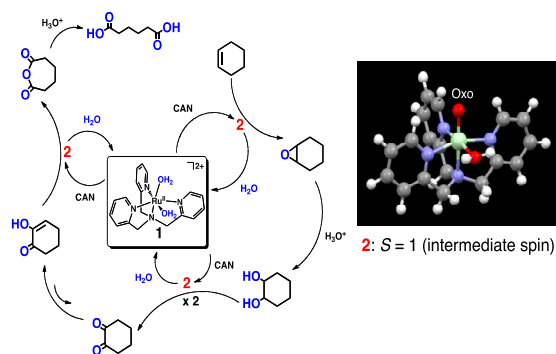


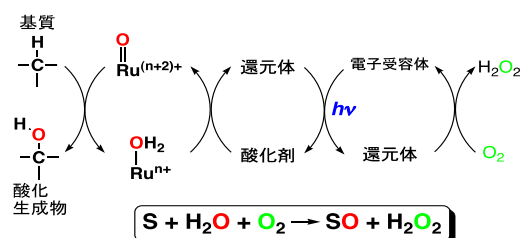
図1. 錯体1を触媒とするシクロヘキセンのアジピン酸への触媒的酸素化反応の推定反応機構(左図)と、酸化活性種であるRu<sup>IV</sup>=O錯体2のDFT計算による最適化構造(右図)。

属に配位した水分子(アコ配位子)を、電子移動酸化剤を用いた PCET によりオキソ配位子へと変換し、高原子価金属-オキソ錯体を発生させることが可能である。

PCET に基づく高原子価オキソ錯体の形成は、フリーラジカルが発生しないという決定的利点がある。これまでに、C.-M. Cheら(*J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2284)、T. J. Meyerら(*J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5984 など)により、Ce(IV)を酸化剤とする PCET を利用した高原子価ルテニウム-オキソ錯体の形成、及び炭化水素の量論的酸化反応が報告されている。しかし、PCET を鍵とする基質酸化触媒系の構築は、最近我々が初めて成功したものであり(図1)、今後の飛躍的発展が期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、ルテニウムの配位環境の変化に伴う Ru(IV)-オキソ錯体の性質や反応性、Ru(IV)-オキソ錯体による有機化合物の酸化反応機構の解明、Ru(IV)-オキソ錯体のスピン状態とその反応性への影響を解明することを目的としている。さらに、酸素を最終的な酸化剤、水を酸素源として、光を駆動力として、PCET を鍵段階とする高効率・高選択的酸化触媒系を構築することを目指す(Scheme 1)。



Scheme 1.

## 3. 研究の方法

(1) ルテニウム(II)—アコ錯体の合成とキャラクタリゼーション。

[Ru(TPA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**1**; TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine; *ACIE* **2008**, *47*, 5772)及び [Ru(bpy)<sub>3</sub>]-Cl<sub>2</sub> は文献記載の方法により合成した。

ルテニウム(II)—カルボキシラトTPA—アコ錯体の合成

6-カルボキシル-TPA (6-COOH-TPA)は、対応するエチルエステルを合成した後、加水分解により得た。エタノール中で RuCl<sub>3</sub> と 6-COOH-TPA を反応させ、[Ru<sup>III</sup>Cl(6-COO-TPA)]PF<sub>6</sub> を合成した。その Ru(III)-Cl 錯体と AgPF<sub>6</sub> を水溶液中で反応させ、Ru(II)-アコ錯体、[Ru<sup>II</sup>(6-COO-TPA)(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**2**)を合成した。得られた各錯体について、分光学的手法、元素分析、X 線結晶構造解析、電気化学測定によるキャラクタリゼーションを行った。

ルテニウム(II)-N4Py-アコ錯体の合成。

N4Py は既報の合成法に従って合成し、[Ru<sup>II</sup>Cl(N4Py)]PF<sub>6</sub> も文献記載の方法に従って合成した。[Ru<sup>II</sup>Cl(N4Py)]PF<sub>6</sub> を水溶液中で AgPF<sub>6</sub> と反応させ、AgCl を濾別後、ろ液を濃縮することにより、[Ru<sup>II</sup>(N4Py)(H<sub>2</sub>O)]PF<sub>6</sub> (**3**)を得た。

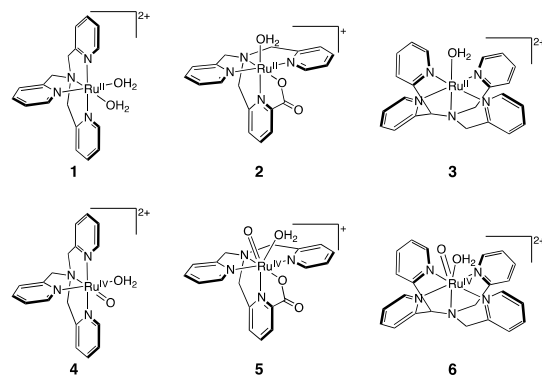


図2. Ru(II)-アコ錯体(**1** - **3**)と Ru(IV)-オキソ錯体(**4** - **6**)の推定構造。

(2) ルテニウム(IV)-オキソ錯体の合成とキャラクタリゼーション。

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce<sup>IV</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CAN)を酸化剤として、Britton-Robinson (BR)緩衝液中で錯体 **1** 及び **2** 酸化し、対応するオキソ錯体、[Ru(O)(TPA)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**4**)及び[Ru(O)(6-COO-TPA)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (**5**)を合成した。それらの錯体のキャラクタリゼーションは、紫外可視吸収、<sup>1</sup>H NMR、共鳴ラマン、及び ESI-MS スペクトル測定により行った。

錯体 **1-3** に関して、BR 緩衝液中で定電位電解酸化を行い、同様に Ru(IV)-オキソ錯体 **4, 5** 及び[Ru(O)(N4Py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**6**)を形成させた。それぞれの錯体の生成は、ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O 混合溶媒)測定により確認した。それらの錯体は単離せず、溶液のまま基質酸化反応に用いた。

(3) 配位飽和 Ru(II)-TPA-diimine 錯体からの

#### Ru(IV)-オキソ錯体の生成。

[Ru(TPA)(bpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**7**; bpy = 2,2'-bipyridine)を水溶液中で CAN と反応させ、薄緑色の Ru(IV)-オキソ錯体、[Ru(O)(H<sup>+</sup>TPA)(bpy)]-(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (**8**)を合成、単離し、元素分析、X 線結晶構造解析、共鳴ラマン等の分光学的測定によるキャラクタリゼーションを行った。

#### (4)ピリジン-N-オキサイドペンドントを有する Ru(II)-TPA-diimine 錯体の合成とその光照射による Ru(IV)-オキソ錯体の生成。

[Ru(TPA)(diimine)(CH<sub>3</sub>CN)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> を CH<sub>3</sub>CN 中室温で *m*-クロロ過安息香酸 (mCPBA) と反応させ、[Ru(TPA-O)(diimine)-(CH<sub>3</sub>CN)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (diimine = bpy (**9**), 2,2'-bipyrimidine (bpm) (**10**))を合成した。それらの錯体に可視光を照射して、Ru(IV)-オキソ錯体の生成を行った。

#### (5)ルテニウム(IV)-オキソ錯体の有機基質酸化反応。

Ru(IV)-オキソ錯体と有機化合物のすべての反応は、BR 緩衝液中空気下で行った。反応生成物は、標準サンプルとの <sup>1</sup>H NMR スペクトルの比較により同定し、内標準(DSS)との積分比により定量した。また、③、④に関しては、反応は CH<sub>3</sub>CN 中に行い、TMS を内標準として生成物の定量を行った。

#### (6)Ru(IV)-オキソ錯体と有機化合物との反応に関する速度論的解析。

過剰量の基質存在下での Ru(IV)-オキソ錯体の吸収の減衰を、UV-vis 吸収スペクトル測定により観測し、反応速度定数を決定し、温度変化に伴う速度定数の変化から活性化パラメータの決定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Ru(II)-アクア錯体の酸化還元挙動。

3 種の Ru(II)-アクア錯体(**1** -**3**)について、BR 緩衝液中室温でサイクリックボルタメトリーを測定し、各種酸化還元電位を決定した。また、その酸化還元電位の pH 依存性を

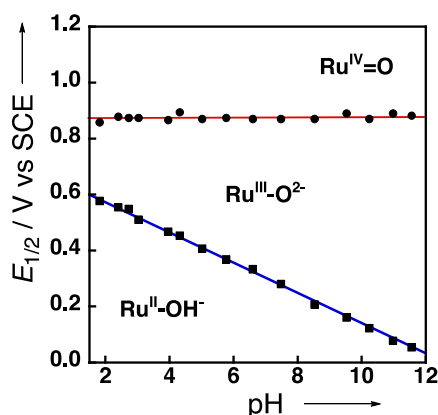


図3. 錯体 **3** の BR 緩衝液中における Pourbaix ダイアグラム。  
測定し、Pourbaix ダイアグラムを作成した。

一例として、図3に錯体 **3** の Pourbaix ダイアグラムを示す。

#### (2) Ru(IV)-オキソ錯体のスピン状態。

3 種の Ru(II)-アクア錯体 **1-3** を、BR 緩衝液中で (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce<sup>IV</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CAN)により電子移動酸化して、それぞれ対応する Ru(IV)-オキソ錯体、[Ru<sup>IV</sup>(O)(TPA)(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**4**)、[Ru<sup>IV</sup>(O)(6-COO-TPA)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (**5**)、[Ru<sup>IV</sup>(O)(N4Py)(H<sub>2</sub>O)]PF<sub>6</sub> (**6**)を得た。各オキソ錯体について、各種分光法及び質量分析によりキャラクタリゼーションを行った。NMR 測定により、錯体**4**は通常の *S* = 1 であるのに対し、錯体 **5** 及び **6** は前例のない低スピン状態 (*S* = 0) (For **5**; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8449)であることがわかった。

DFT 計算の結果、低スピン状態の Ru(IV)-オキソ錯体は、6配位8面体構造ではなく、水1分子を取り込んだ、5方両錐型7配位構造をとることが明らかとなった。図4に錯体 **5** の最適化構造を示す。さらに、水分子を含めた DFT 計算により、図4に示すような7配位構造の低スピン Ru(IV)-オキソ錯体は、水分子の水素結合形成によって安定化されることも明らかとなった。

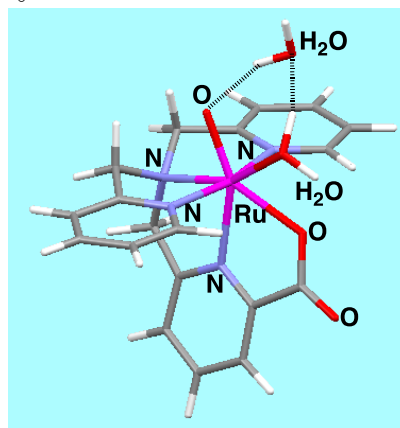


図4. 錯体 **5** の最適化構造(B3LYP/LANL2DZ)。

#### (3) Ru(IV)-オキソ錯体の結晶構造。

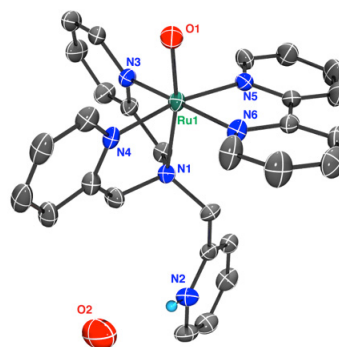


図5. 錯体 **8** の結晶構造 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>は除いてある)。

錯体 **8** の水溶液から単結晶を得て、X 線結晶構造解析により、その構造を明らかにした。その ORTEP 図を図5に示す。Ru-O 結合距離

は 1.771(4)Å であった。非配位のピリジン窒素はプロトン化され、水分子と水素結合を形成していた (*JACS* **2011**, *133*, 11692)。

(4) ピリジン-*N*-オキサイドペンダントを有する Ru(II)-TPA-diimine 錯体の合成とその光照射による Ru(IV)-オキソ錯体の生成。

非配位のピリジン-*N*-オキサイドを有する錯体 **9** の結晶構造を図6に示す(*JACS* **2011**, *133*, 17901)。

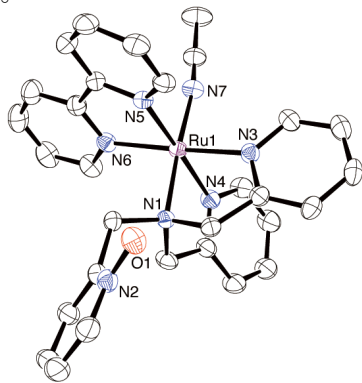
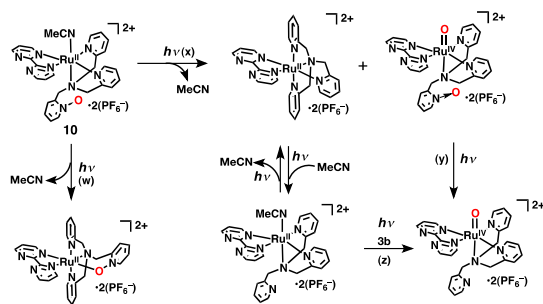


図5. 錯体 **9** の結晶構造 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>は除いてある)。

この錯体に可視光を照射すると、分子間反応により Ru(IV)-オキソ錯体が生成する。また、同様の反応性を示す bpm を配位子とする錯体 **10** を光照射した際の生成物を Scheme 2 にまとめて示す。



Scheme 2.

(5) Ru(IV)-オキソ錯体による有機基質酸化反応。

① 水中における酸化反応

錯体 **1-3** を触媒、CAN を酸化剤として、BR 緩衝液中室温における種々の有機化合物の触媒的酸化反応を行った。その結果を表1に示す。何れの錯体も極めて高い反応活性と生成物選択性が認められた。特徴として、アルケン類の C=C 重結合は、エポキシ化経路で酸化的に開裂され、カルボン酸又はアルデヒドを与えた。また、ベンジルアルコール類は2電子酸化され、対応するアルデヒド類が選択的に得られた。

② CH<sub>3</sub>CN 中における酸化反応

錯体 **8-10** を用いた量論的酸化反応を行ったところ、オレフィン類では C=C 重結合では

なく、アリル位が酸素化され、アリルアルコール及びアリルケトンが得られることがわかった。また、C-H 結合の結合解離エネルギーが 85kcal/mol 以下の基質は効率よく酸化されるが、それ以上の基質への反応性は低下した。

表 1. 錯体 **1-3** を触媒とする有機化合物の触媒的酸化反応

entry	substrate	product	turnover number (efficiency, %) <sup>b</sup> catalyst		
			1	2	3
1			100 (100)	100 (100)	100 (100)
2			95 (95)	100 (100)	98 (98)
3			91 (91)	98 (98)	96 (96)
4			90 (90)	93 (93)	91 (91)
5			85 (85)	90 (90)	88 (88)
6			42 (84)	50 (100)	47 (94)
7			82 (82)	100 (100)	98 (98)
8	CH <sub>3</sub> OH	HCHO	25 (25)	23 (23)	22 (22)
9			39 (78)	46 (92)	42 (84)
10			9 (36)	25 (100)	23 (92)
11			33 (66)	38 (76)	35 (70)

<sup>a</sup> [substrate] = 0.1 M, [CAN] = 0.2 M, [catalyst] = 1 mM. <sup>b</sup> Turnover number = [Product]/[catalyst]; efficiency (%) = [product]·n/[CAN] (n: number of electrons related to the oxidation).

(6) Ru(IV)-オキソ錯体と有機化合物との反応に関する速度論的解析。

錯体 **4-6** を酸化剤とする1-プロパノールの酸化反応に関する速度論的解析を行った。何れの錯体においても、擬一次速度定数は基質濃度に対して飽和挙動を示し、Ru(IV)-オキソ錯体と基質とのアダクト形成平衡を経由

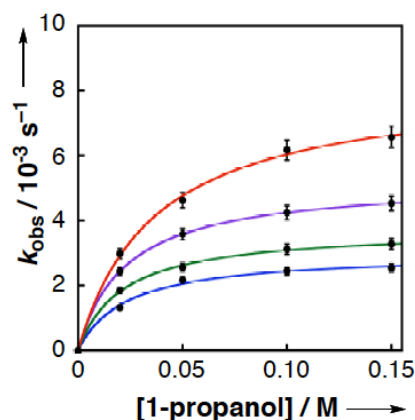


図6. 錯体 **5** の1-プロパノールとの反応における擬一次速度定数の基質濃度依存性  
して、基質酸化反応が進行することがわかつ

た。一例として、錯体 **5** の1-プロパノールとの反応における、擬一次速度定数の基質濃度依存性を図6に示す。さらに、水溶性エチルベンゼン誘導体でも同様の飽和挙動が観測された。

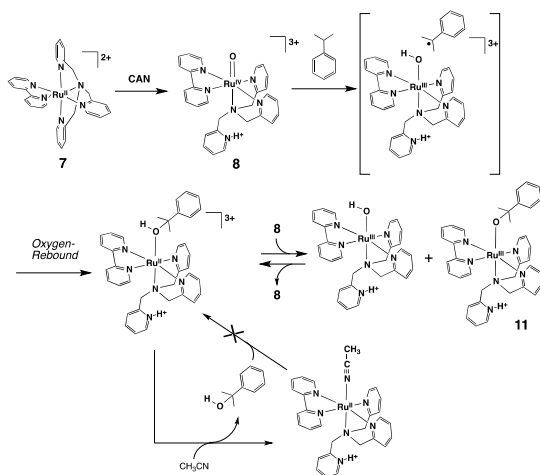
得られた1次速度定数と平衡定数の温度依存性を観測し、それぞれの Eyring 及び van't Hoff プロットから、活性化パラメータ及び熱力学的パラメータを決定した。その結果、それらのパラメータはほとんど同じであり(表 2)、Ru(IV)-オキソ錯体のスピン状態は、その反応性にほとんど影響がないことが示された。

表 2. 1-プロパノール酸化反応における熱力学的及び活性化パラメータ

	4	5	6
$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-23	-29	-16
$\Delta S$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	-4.8	-6.8	-2.6
$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	25	22	18
$\Delta S^\ddagger$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	-201	-215	-225

#### (7) C-H 水酸化反応における”Oxygen Rebound”機構の直接観測。

錯体 **8** とクメンとの反応を ESI-MS 測定により追跡したところ、中間体として、クミルアルコキソ配位子を有する錯体が生成していることがわかった。これは、長年提案されてきた”Oxygen Rebound”機構を直接観測した初めての例である。そのクメン酸化の反応機構を Scheme 3 に示す。



Scheme 3.

#### 【結言】

本研究では、TPA 及びその誘導体を配位子とする Ru(II)-アクア錯体における PCET 酸化による、Ru(IV)-オキソ錯体の生成とキャラクターゼーションを行うと共に、それ

らに基づく有機基質の高効率・高選択的触媒的酸化反応を確立した。特に、Ru(IV)-オキソ錯体のスピン状態が反応性にほとんど影響を及ぼさないことを明らかにし、国際的議論を巻き起こした。また、本研究で得られた成果は、今後の環境負荷の少ない生産プロセスの開発に向けての、有益な基礎的知見を与えるものである。

#### 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 28 件)(全て査読有)

1. “Regulation of Redox Potential of a Pterin Derivative Bound to a Ruthenium(II) Complex by Intermolecular Hydrogen Bonding with Nucleobases” Y. Inui, S. Miyazaki, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, and T. Kojima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 4623-4627 (2012). DOI: 10.1002/anie.201108827
2. “Proton-Coupled Electron-Transfer Reduction of Dioxygen Catalyzed by a Saddle-Distorted Cobalt Phthalocyanine” T. Honda, T. Kojima, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **134**(9), 4196-4206 (2012). DOI: 10.1021/ja209978q
3. “Proton-Coupled Electron Shuttling in a Covalently Linked Ruthenium-Copper Heterodinuclear Complex” T. Ishizuka, K. Tobita, Y. Yano, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(46), 18570-18573 (2011). DOI: 10.1021/ja208141b
4. “Photochemical Activation of Ruthenium(II)-Pyridylamine Complexes Having a Pyridine-N-Oxide Pendant toward Oxygenation of Organic Substrates” T. Kojima, K. Nakayama, M. Sakaguchi, T. Ogura, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(44), 17901-17911 (2011). DOI: 10.1021/ja207572z
5. “Formation of a Ruthenium(IV)-Oxo Complex by Electron-Transfer Oxidation of a Coordinatively Saturated Ruthenium(II) Complex and Detection of Oxygen-Rebound Intermediates in C-H Bond Oxygenation” T. Kojima, K. Nakayama, K. Ikemura, T. Ogura, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(30), 11692-11700 (2011). DOI: 10.1021/ja2037645
6. “Reply” T. Kojima, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**(17), 3852-3853 (2011). DOI: 10.1002/anie.201100719
7. “Crystal Structures and Electronic Properties of Saddle-Distorted and Protonated Phthalocyanines” T. Honda, T. Kojima, N. Kobayashi, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**(12), 2725-2728 (2011). DOI: 10.1002/anie.201006607
8. “A Low-Spin Ruthenium(IV)-Oxo Complex: Does the Spin State Have an Impact on the Reactivity?” T. Kojima, Y. Hirai, T. Ishizaka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ikemura, T. Ogura, and S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(45), 8449-8453 (2010). DOI:



10.1002/anie.201002733

9. "Structure and Photoinduced Electron Transfer Dynamics of a Series of Hydrogen-Bonded Supramolecular Complexes Composed of Electron Donors and a Saddle-Distorted Diprotonated Porphyrin" T. Honda, T. Nakanishi, K. Ohkubo, **T. Kojima** and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(29), 10155-10163 (2010). DOI: 10.1021/ja103889f

10. "Proton-Coupled Electron Transfer of Ruthenium(III)-Pterin Complexes: A Mechanistic Insight" S. Miyazaki, **T. Kojima**, J. M. Mayer, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(32), 11615-11624 (2009). DOI: 10.1021/ja904386r

〔学会発表〕（計 95 件）

1. **T. Kojima**, "Highly Efficient Catalytic Oxygenation of Organic Substrates by Ruthenium Complexes with Water as an Oxygen Source", 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry 2011, 2011.10.17, India Habitat Centre (India)

2. **T. Kojima**, "Reactivity of Ruthenium(IV)-Oxo Complexes in Catalytic Hydrocarbon Oxidations", XXIII. INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION AND BIOINORGANIC CHEMISTRY, 2011.6.7, Smolenice Castle (Slovakia)

3. **T. Kojima**, "Formation and Reactivity of Ruthenium(IV)-Oxo Complexes with Pyridylamine Ligands", France-Japan Coordination Chemistry Symposium 2011, 2011.6.30, The University of Rennes (France)

4. **T. Kojima**, "Selective and Catalytic Oxygenation by Ruthenium Complexes with Water as an Oxygen Source", PACIFICHEM 2010, 2010.12.19, Hawaii Convention Center (U.S.A.)

5. **T. Kojima**, "Supramolecular assemblies based on saddle-distorted porphyrins" PACIFICHEM 2010, 2010.12.18, Hawaii Convention Center (U.S.A.)

6. **T. Kojima**, "Ruthenium Complexes of Redox-Active Heteroaromatic Coenzymes", AsBIC-5, 2010.11.3, The Ambassador Hotel Kaohsiung (Taiwan, R.O.C.)

7. **T. Kojima**, "Ruthenium Complexes Having Heteroaromatic Coenzymes as Ligands: Structures, Redox Properties, and Photochromism", 16th Malaysian Chemical Congress, 2010.10.12, Putra World Trade Centre (Malaysia)

8. **T. Kojima**, "Characteristics and Reactivity of Ruthenium(IV)-Oxo Complexes with Pyridylamine Ligands", The 4th ChemComm International Symposium, 2010.10.2, Ewha Womans University (Seoul)

9. **T. Kojima**, "Light-Harvesting Assemblies Performing Photoinduced Electron Transfer

Based on Saddle-Distorted Porphyrins", 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2010.7.6, Hyatt Regency Tamaya Resort & Spa (U.S.A.)

10. **T. Kojima**, "Ruthenium(II)-Coenzyme Complexes: Redox Reactions and Photochromism", The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry, 2009.11.1, Nanjing University (China)

〔図書〕（計 2 件）

1. "Ruthenium(II)-Pyridylamine Complexes Having Functional Groups via Amide Linkages" S. Miyazaki, **T. Kojima**, *CURRENT TRENDS IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY*, A. Chandrasekaran, Ed.; INTECH: Rijeka, Croatia, 2011; p239-254. (査読有)

2. 「新しい水の酸化反応-水から水素分子と酸素分子を作る金属錯体」 **小島隆彦**、化学、64(11)、76-77 (2009) ; 化学同人. (査読無)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Home.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

小島 隆彦 (KOJIMA TAKAHIKO)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012