

# グリーンサステイナブルケミストリーを指向した グアニジンの合成法の開発

柴田 綾香<sup>†,\*</sup>・木村 朋恵<sup>‡,§</sup>・鈴木 俊彰<sup>†,‡,¶</sup>

## Syntheses of Guanidines Directed to Green Sustainable Chemistry

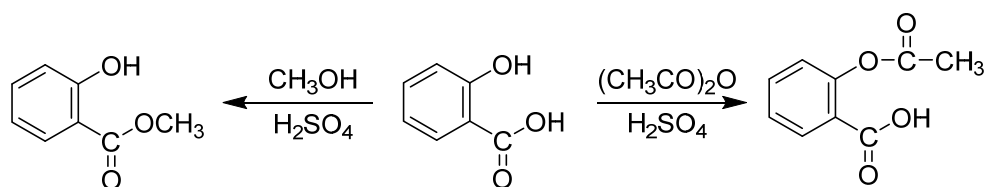
Ayaka SHIBATA, Tomoe KIMURA, Toshiaki SUZUKI

### Abstract:

*n*-Butyllithium can serve as efficient catalyst precursors for the catalytic addition of primary aromatic amines, secondary aromatic and aliphatic amines to give the corresponding guanidines. For example, aniline added to *N,N'*-diisopropylcarbodiimide to give 1,3-diisopropyl-2-phenylguanidine in quantitative yield at 80 °C for 2 hours with 5 mol % *n*-BuLi. The plausible reaction mechanisms are discussed.

### 1. はじめに

『高等学校 化学』において、「有機化合物と人間生活」という単元の中で、医薬品について学ぶ。また、「芳香族化合物」の単元の中で、サリチル酸とメタノールの反応により消炎鎮痛剤（湿布薬に含まれている）として用いられるサリチル酸メチル、無水酢酸との反応により解熱鎮痛剤として用いられるアセチルサリチル酸が得られることを学ぶ（Scheme 1）。そこで、医薬品の化学構造の一部に含まれることのあるグアニジンに着目し、グアニジンを合成することを検討した。



Scheme 1. Syntheses of methyl salicylate and acetylsalicylic acid from salicylic acid

グアニジンは Figure 1 に示す骨格をもつ化合物で、1つの炭素原子に3つの窒素原子が結合した構造をもつ強塩基性化合物である。その誘導体は、医薬品<sup>1</sup>を含む種々の有機化合物を合成するためのビルディングブロックとして非常に重要である<sup>2</sup>。置換グアニジンの合成法は、グアニル化試薬とアミンの反応<sup>3</sup>や、グアニジン骨格を有する化合物とアミンの反応<sup>4</sup>などが知られている。アミンの N-H 結合のカルボジイミドへの付加反応は、グアニジンを得るための直接的かつ原子効率の高い方法であるが、触媒的付加反応は知られていない。第一級脂肪族アミンとカルボジイミドの反応では *N,N'*-三置換グアニジンが得られるが、求核性の低い芳香族アミンや第二級アミンはカルボジイ

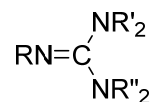


Figure 1. Structure of guanidine

<sup>†</sup> 横浜国立大学教育人間科学部

<sup>‡</sup> 横浜国立大学教育学研究科

<sup>¶</sup> 横浜国立大学教育学部

\* 横須賀市立大津中学校

<sup>§</sup> 公文国際学園中等部・高等部

ミドとは無触媒では反応しない。最近、チタンやバナジウムイミド錯体触媒を用いて第一級芳香族アミンとカルボジイミドからグアニジンを経由する方法が報告されているが<sup>5</sup>, 金属-窒素二重結合をもつイミド中間体  $[M=NR]$  ( $M = Ti, V$ ) を経由するため、窒素上に2つの水素原子をもたない第二級アミンには適用することはできない。金属-窒素単結合をもつアミド中間体  $[M-NR_2]$  のカルボジイミド ( $R'N=C=NR'$ ) への求核付加反応による方法では、生成するグアニジン種 (Figure 2) が金属に強くキレート配位しているため、加水分解により量論的にグアニジン誘導体を得ることが出来るが、触媒的に得ることは困難であった。

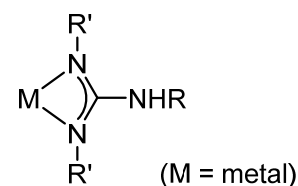
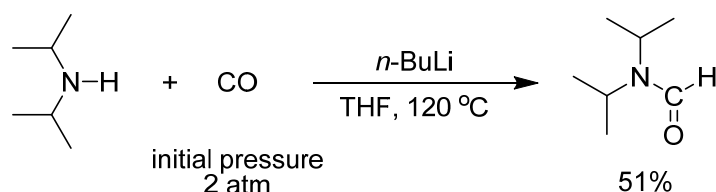


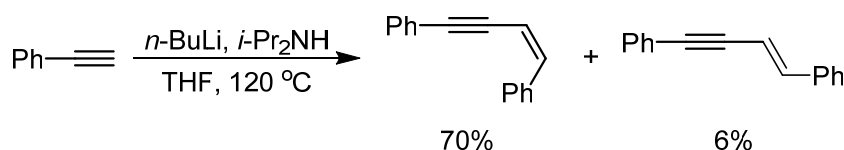
Figure 2. Species of guanidine

2005 年から 2006 年にかけて、俣らにより、ハーフサンドイッチ型希土類金属アルキル錯体が、1-アルキン<sup>6</sup>や第一級芳香族アミンおよび第二級アミン<sup>7</sup>のカルボジイミドへの付加反応の優れた触媒となることを見出し、プロピオールアミジンや様々なグアニジンを経由して合成することに成功した<sup>8</sup>。その後、ランタノセンシリルアミド錯体  $[(CH_2)_2(\eta^5-C_9H_6)_2]LnN(SiMe_3)_2$  ( $Ln = Y, Sm$ )<sup>9</sup>,  $\{(Me_3Si)_2N\}_3Ln(\mu-Cl)Li(thf)_3$  ( $Ln = Y, La, Sm, Eu, Yb$ ) および  $\{(Me_3Si)_2N\}_3Ln$  ( $Ln = Y, Yb$ )<sup>10</sup>, リチウムシリルアミド  $(Me_3Si)_2NLi$ <sup>11</sup> も触媒として用いることができることが報告された。

筆者らは、これまで、*n*-ブチルリチウム  $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$  を触媒として用い、化学の常識としては考えにくいアミンの一酸化炭素への付加反応 (Scheme 2)<sup>12</sup> やフェニルアセチレンの位置および立体選択的二量化反応 (Scheme 3)<sup>13</sup> について検討し、報告した。本研究では、希土類金属触媒よりリチウムシリルアミドより、より安価で入手しやすく、扱いも容易な *n*-ブチルリチウム  $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$  を触媒として用い、カルボジイミドへのアミンの付加によるグアニジンの合成について検討した。



Scheme 2. Carbonylation of dialkyl amine to *N,N*-dialkylformamide catalyzed by *n*-butyllithium under low pressure of carbon monoxide



Scheme 3. Resio- and Stereoselective dimerization of phenylacetylene catalyzed by *n*-butyllithium

## 2. *n*-ブチルリチウムを用いるアミンのカルボジイミドへの付加反応によるグアニジン合成

有機リチウム化合物を触媒として用いたカルボジイミドへの付加反応は、リチウムシリルアミド  $(Me_3Si)_2NLi$  を用いる第一級芳香族アミン (アニリン) との反応によるグアニジン合成、および 1-アルキンとの反応によるプロピオールアミジンの合成のみであり、第二級脂肪族および芳香族アミンの付加反応については報告されていない。

### (1) 代表的な実験方法

窒素雰囲気下で、50 mL シュレンク管に、THF 5.0 mL, カルボジイミド 2.0 mmol, アミン 2.2 mmol,

2.6 M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 0.038 mL (0.10 mmol, 5.0 mol %)を加えた。密栓した後、所定温度で所定時間反応させた。反応終了後、GC 分析を行い、その結果から生成物の収率を算出した。また、単離したものについては、核磁気共鳴分光法 (NMR) により同定した。

## (2) 反応溶媒の検討

反応溶媒として、テトラヒドロフラン (THF), 1,4-ジオキサン, トルエンを用い、アニリン **1a** とジイソプロピルカルボジイミド **2a** を 50 °C のオイルバス中で 2 時間反応させた。その結果を **Table 1** に示す。生成物の 1,3-ジイソプロピル-2-フェニルグアニジン **3a** の収率はそれぞれ, 85%, 76%, 1.4% であった。

THF や 1,4-ジオキサンに比べ、トルエンを用いた場合に収率が低い理由のひとつは、溶媒の極性によるものと推測される。通常、*n*-ブチルリチウムはヘキサン溶液中で多核クラスターの形で安定に存在している。THF や 1,4-ジオキサンは極性溶媒であるため、ブチルリチウムに配位することによって、多核構造が分解し、アミンと反応しやすくなると考えられる。トルエンは無極性溶媒であるため、ブチルリチウムに配位せずに多核構造を保っていることや、アミンとの反応により生成したリチウムアミドの溶解性が悪いことなどが、収率が低い原因として考えられる。

THF と 1,4-ジオキサンを比較した場合に、THF を用いた場合に収率が高かったのは、分子内の酸素原子の数によるものであると推測される。THF はリチウムに単座配位するのに対し、1,4-ジオキサンは二座配位するため、リチウムから解離しにくく、カルボジイミドとの反応を阻害するために収率が低くなったものと思われる。

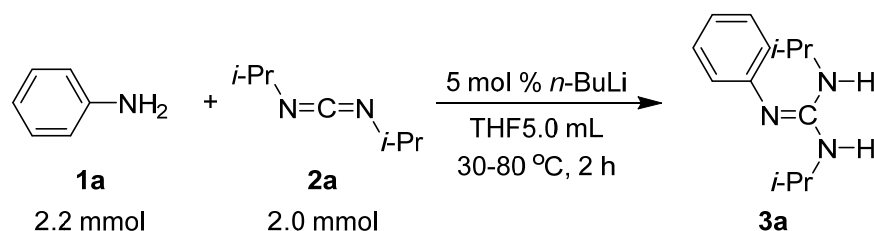
**Table 1.** Effects of solvents in the amination of carbodiimide<sup>a</sup>

| <p><b>1a</b><br/>2.2 mmol</p>                                  | <p><b>2a</b><br/>2.0 mmol</p> |
|--|-------------------------------|
| <p>5 mol % <i>n</i>-BuLi<br/>solvent 5.0 mL<br/>50 °C, 2 h</p> |                               |
| <p><b>3a</b></p>   |                               |
| solvent  |                               |
| yield (%) <sup>b</sup>   |                               |
| THF  | 98                            |
| 1,4-dioxane  | 84                            |
| toluene  | 2                             |

<sup>a</sup> Conditions: aniline (**1a**), 2.2 mmol; diisopropylcarbodiimide (**2a**), 2.0 mmol; 2.6 M *n*-BuLi hexane solution, 0.038 mL ; solvent, 5.0 mL at 50 °C for 2 h. <sup>b</sup> Determined by GC.

## (3) 反応温度の検討

アニリン **1a** と *N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド **2a** を、THF 溶媒中、所定温度のオイルバス中で 2 時間反応させた結果を **Table 2** に示す。30 °C で反応させた場合のグアニジン **3a** の収率は 14% と低く、反応を十分な速度で進行させるには、50 °C 以上の温度が必要であると考えられる。また、80 °C 反応させても収率が低下しないことから、生成物はさらに何らかの副反応が起こることもなく、安定に存在し

**Table 2.** Effects of reaction temperature in the amination of carbodiimide<sup>a</sup>

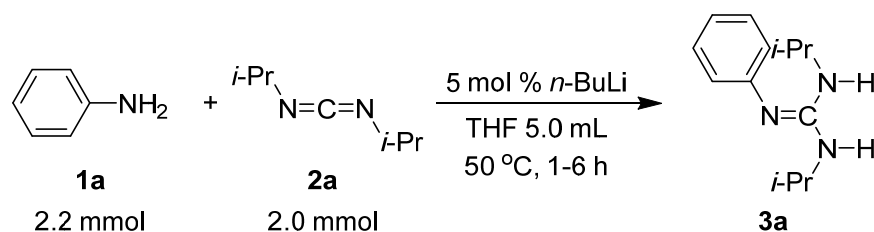
| reaction temperature (°C) | yield (%) <sup>b</sup> |
|---------------------------|------------------------|
| 30                        | 14                     |
| 50                        | 98                     |
| 80                        | > 99                   |

<sup>a</sup> Conditions: aniline (**1a**), 2.2 mmol; diisopropylcarbodiimide (**2a**), 2.0 mmol; 2.6 M *n*-BuLi hexane solution, 0.038 mL; THF, 5.0 mL at 30–80 °C for 2 h. <sup>b</sup> Determined by GC.

ていることが分かる。

#### (4) 反応時間の検討

アニリン **1a** と *N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド **2a** を、THF 溶媒中 50 °C のオイルバス中で所定時間反応させた結果を **Table 3** に示す。反応はほぼ 2 時間で終了し、1,3-ジイソプロピル-2-フェニルグアニジン **3a** がほぼ定量的に生成していることが分かる。また、6 時間反応させても収率が低下しないことから、グアニジン **3a** は、さらに何らかの副反応が起こることもなく、安定に存在していることが分かる。

**Table 3.** Effects of reaction time in the amination of carbodiimide<sup>a</sup>

| reaction time (h) | yield (%) <sup>b</sup> |
|-------------------|------------------------|
| 1                 | 89                     |
| 2                 | 98                     |
| 6                 | 99                     |

<sup>a</sup> Conditions: aniline (**1a**), 2.2 mmol; diisopropylcarbodiimide (**2a**), 2.0 mmol; 2.6 M *n*-BuLi hexane solution, 0.038 mL; THF, 5.0 mL at 50 °C for 1–6 h. <sup>b</sup> Determined by GC.

#### (5) 反応基質の検討

第一級芳香族アミンとして、アニリン **1a**, 4-トルイジン **1b**, 4-アニシジン **1c**, 2-クロロアニリン **1d**, 2,6-キシリジン **1e**, 第二級芳香族アミンとして *N*-メチルアニリン **4a**, 第二級脂肪族アミンとしてピロリジン **5a** を用い、カルボジイミドとして、*N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド **2a**, *N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド **2b** を用いて反応を行った。その結果を **Table 4** および **Table 5** に示す。

**Table 4.** Reaction of primary aromatic amine with carbodiimide<sup>a</sup>

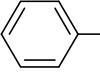

| $\text{Ar-NH}_2 + \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{C}=\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ |                               | $\xrightarrow[\text{solvent 5 mL, 30-50 }^\circ\text{C, 2 h}]{5 \text{ mol } \% n\text{-BuLi}}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N-H} \\   \\ \text{Ar}-\text{N}=\text{C} \\   \\ \text{N-H} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ |
|--|-------------------------------|---|--|
| <b>1a-e</b>  | <b>2a,b</b>                   |   | <b>3a-f</b>  |
| 2.2 mmol   | 2.0 mmol                      |   |  |
| Ar   | R                             | 生成物   | 収率 (%) <sup>b</sup>  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <b>1a</b> )  | <i>i</i> -Pr ( <b>2a</b> )    | <b>3a</b>   | >99  |
| 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1b</b> )  | <i>i</i> -Pr ( <b>2a</b> )    | <b>3b</b>   | 93   |
| 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1c</b> )   | <i>i</i> -Pr ( <b>2a</b> )    | <b>3c</b>   | 92   |
| 2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1d</b> )  | <i>i</i> -Pr ( <b>2a</b> )    | <b>3d</b>   | >99  |
| 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>1e</b> )  | <i>i</i> -Pr ( <b>2a</b> )    | <b>3e</b>   | 13   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <b>1a</b> )  | Cy ( <b>2b</b> ) <sup>c</sup> | <b>3f</b>   | 98   |

<sup>a</sup> Conditions: aniline **1a-e**, 2.2 mmol; carbodiimide **2a,b**, 2.0 mmol; 2.6 M *n*-BuLi hexane solution, 0.038 mL; THF, 5.0 mL at 80 °C for 2 h. <sup>b</sup> Determined by GC. <sup>c</sup> Cy = cyclohexyl

**Table 4** に示すように、ベンゼン環に 4-位にメチル基とメトキシ基、2-位にクロロ基が置換したアニリン **1b-d** も無置換のアニリン **1a** と同様に反応性は高く、容易にカルボジイミド **2b** に付加し、対応するグアニジン **3b-d** が 92%以上の収率で得られた。2,6-位に 2 つのメチル基が置換した 2,6-キシリジン **1e** を用いた場合にはグアニジン **3e** が得られるものの収率は低かった。これは、2,6-位に置換した 2 つのメチル基による立体障害のためと考えられる。アニリン **1a** とジシクロヘキシルカルボジイミド **2b** の反応では、カルボジイミド **2a** の場合と同様に、1,3-ジシクロヘキシル-2-フェニルグアニジン **3f** がほぼ定量的に得られた。

カルボジイミドに対する第二級アミンの反応性は第一級アミンよりも低い、*N*-メチルアニリン **4a** を用いた場合には(*E*)-2,3-ジイソプロピル(メチル)(フェニル)グアニジン **5a** が収率 74%で、ピロリジン **4b** を用いた場合には(*E*)-*N,N'*-ジイソプロピルピロリジン-1-カルボキサミジン **5b** が収率 58%で得られた (**Table 5**)。

**Table 5.** Reaction of secondary amine with carbodiimide<sup>a</sup>

| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} + \begin{array}{c} i\text{-Pr} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{C}=\text{N} \\ \diagdown \\ i\text{-Pr} \end{array}$ |           | $\xrightarrow[\text{THF 5 mL, 80 }^\circ\text{C, 2 h}]{5 \text{ mol } \% n\text{-BuLi}}$ | $\begin{array}{c} i\text{-Pr} \\ \diagup \\ \text{N-H} \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{C} \\   \\ \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{N}-i\text{-Pr} \\   \\ \text{H} \end{array}$ |
|---|-----------|--|--|
| <b>4a,b</b>   | <b>2a</b> |  | <b>5a,b</b>  |
| 2.2 mmol  | 2.0 mmol  |  |  |
| アミン RR'NH   |           | 収率 (%) <sup>b</sup>  |  |
|  NHCH <sub>3</sub> ( <b>4a</b> )   |           | 74   |  |
|  NH ( <b>4b</b> )  |           | 41   |  |

<sup>a</sup> Conditions: amine **4a,b**, 2.2 mmol; diisopropylcarbodiimide (**2a**), 2.0 mmol; 2.6 M *n*-BuLi hexane solution, 0.038 mL; THF, 5.0 mL at 80 °C for 2 h. <sup>b</sup> Determined by GC.

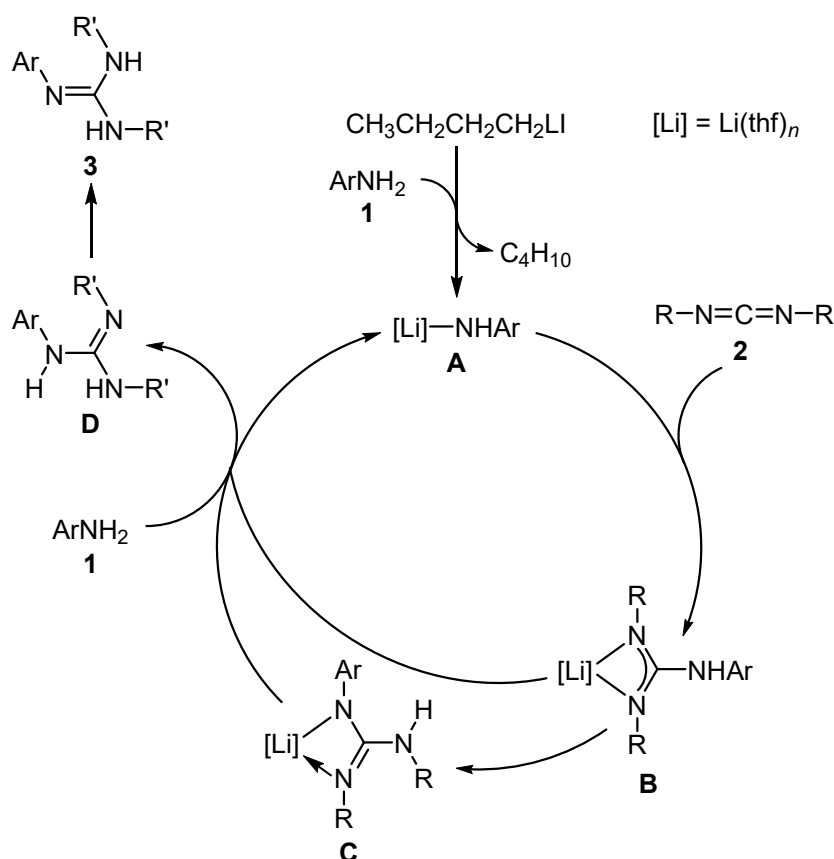
以上のように、アニリン **1a** だけでなく、ベンゼン環に置換基をもつ第一級芳香族アミン **1b-e**、第二級芳香族アミン **4a**、第二級脂肪族アミン **4b** のいずれにおいても、*n*-ブチルリチウムが触媒として作用し、グアニジン **3a-f** および **5a,b** が得られた。

### 3. *n*-ブチルリチウムを用いるアミンのカルボジイミドへの付加反応の反応機構

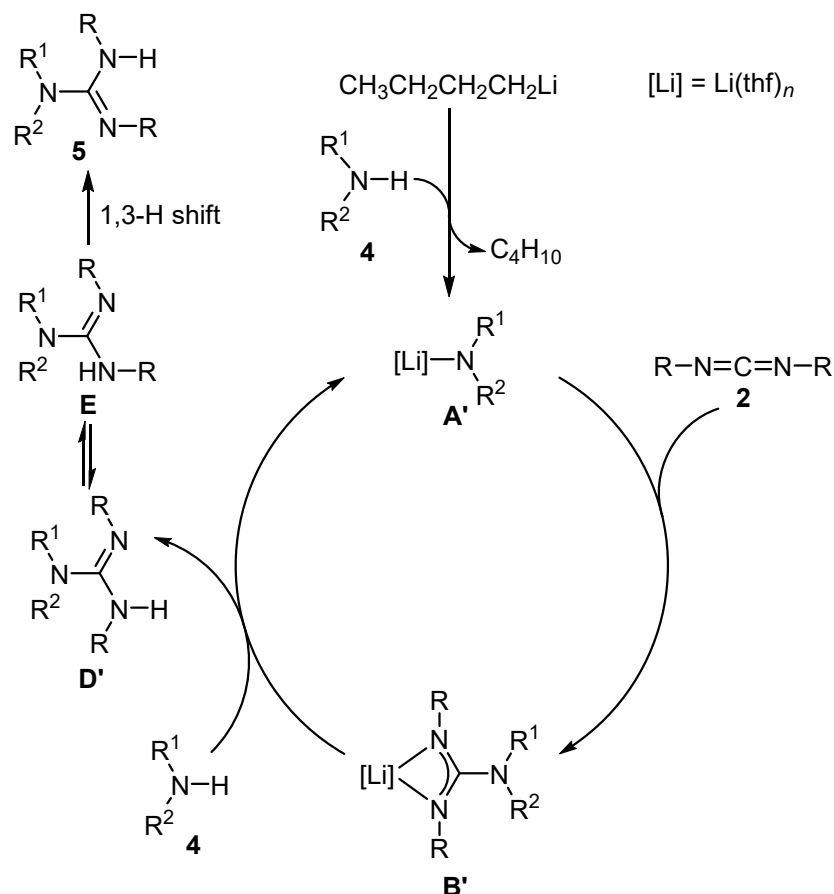
俟らにより報告されたハーフサンドイッチ型希土類金属アルキル錯体を用いるアミンのカルボジイミドへの付加反応<sup>7</sup>において、反応中間体の単離および構造解析等を含め、反応機構が詳細に検討されている。それを参考に、本反応において推測される反応機構を **Scheme 4** および **Scheme 5** に示す。

**Scheme 4** に、第一級芳香族アミン（アニリン）**1a-e** のカルボジイミド **2a,b** への付加反応の推測される反応機構を示す。まず、*n*-ブチルリチウムとアニリンの反応によりリチウムアミド **A** が生成する。このリチウムアミド **A** がカルボジイミド **2** に求核付加して対称グアニジネート種 **B** が生成し、高温ではすぐに非対称グアニジネート種 **C** へと異性化する。**B** あるいは **C** が別のアニリンと反応することによりグアニジン **D** が解離し、リチウムアミド **A** が再生する。グアニジン **D** の分子内 1,3-水素シフトにより、最終的により安定なグアニジン **3** が生成する。

**Scheme 5** に、第二級アミン **4a,b** のカルボジイミド **2a** への付加反応の推測される反応機構を示す。まず、*n*-ブチルリチウムとアミンの反応によりリチウムアミド **A'** が生成する。このリチウムアミド **A'** がカルボジイミド **2** に求核付加してグアニジネート種 **B'** が生成し、別のアミンと反応することによりグアニジン **D'** が解離し、リチウムアミド **A'** が再生する。グアニジン **D'** の C-N 結合が回転して **E** となり、次いで 1,3-水素シフトによりより安定な *E*-異性体 **5** が生成する。



**Scheme 4.** Plausible reaction mechanism of addition of primary aromatic amine (aniline) to carbodiimide



**Scheme 5.** Plausible reaction mechanism of addition of secondary amine to carbodiimide

#### 4. まとめ

本研究では、カルボジイミドへのアミンの求核付加によるグアニジンの合成について検討した。その結果、*n*-ブチルリチウムを用いた場合でも、第一級芳香族アミン、第二級芳香族アミン、第二級脂肪族アミンのいずれの場合にもグアニジンを合成することに成功した。特に、第一級芳香族アミンであるアニリンを用いた場合には90%以上の収率でグアニジンを得ることができた。また、副生物は検出されず、グリーンサステイナブルケミストリーを指向したグアニジンの合成法であるということが出来る。

収率のみを比較すると、*n*-ブチルリチウムは、従来の希土類金属触媒に比べて触媒活性が低い、触媒の合成のしやすさ、扱いやすさ、触媒コスト等を考慮すると希土類金属触媒よりも優れているということもできる。また、*n*-ブチルリチウムは市販されていることから、入手も容易である。これまで、*n*-ブチルリチウムは量論反応に用いることがほとんどであり、触媒反応に用いられることはほとんどなかった。*n*-ブチルリチウムは今後ますます研究が進められることが期待される。

## 参考文献

- 1 (a) 「日本の医薬品 構造式集」 財団法人日本医薬情報センター (JAPIC) 編; 2009; (b) 「薬学生・薬剤師のための知っておきたい医薬品選600」 社団法人日本薬学会編; (株)じほう, 2009.
- 2 a) Guanidines: Historical, Biological, Biochemical and Clinical Aspects of the Naturally Occurring Guanidino Compounds (Eds.: Mori, A.; Cohen, B. D.; Lowenthal, A.), Plenum Press, New York, 1985; b) Guanidines 2: Further Explorations of the Biological and Clinical Significance of Guanidino Compounds (Eds.: Mori, A.; Cohen, B. D.; Lowenthal, A.), Plenum Press, New York, 1987; c) Berlinck, R. G. S.; Kossuga, M. H. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 516–550; d) Berlinck, R. G. S. *Nat. Prod. Rep.* **2002**, 19, 617–649.
- 3 (a) Katritzky, A. R.; Rogovoy, B. V. *Arkivoc* **2005**, 4, 49; b) Manimala, J. C.; Anslyn, E. V. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3909; c) Peterlin-Mašić, L.; Kikelj, D. *Tetrahedron* **2001**, 57, 7073; d) Li, J.; Zhang, Z.; Fan, E. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1267; e) Convers, E.; Tye, H.; Whittaker, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3401; f) Gers, T.; Kunce, D.; Markowski, P.; Izdebski, J. *Synthesis* **2004**, 37; g) Yu, Y.; Ostresh, J. M.; Houghten, R. A. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3138; h) Wu, Y.-Q.; Hamilton, S. K.; Wilkinson, D. E.; Hamilton, G. S. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7553; i) Tamaki, M.; Han, G.; Hruby, V. J. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1038; j) Musiol, H.-J.; Moroder, L. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3859; k) LWpez-Cremades, P.; Molina, P.; Aller, E.; Lorenzo, A. *Synlett* **2000**, 1411; l) Kent, D. R.; Cody, W. L.; Doherty, A. M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8711.
- 4 (a) a) Evindar, G.; Batey, R. A. *Org. Lett.* **2003**, 5, 133; b) Powell, D. A.; Ramsden, P. D.; Batey, R. A. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2300; c) Ghosh, A. K.; Hol, W. G. J.; Fan, E. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 2161.
- 5 (a) Ong, T.-G.; Yap, G. P. A. D.; Richeson, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8100; (b) Montilla, F.; Pastor, A.; Galindo, A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 993.
- 6 Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16788.
- 7 (a) Zhang, W.-X.; Nishiura, M. Hou, Z. *Synlett*, **2006**, 1213; (b) Zhang, W.-X.; Nishiura, M. Hou, Z. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4037.
- 8 Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1720.
- 9 Zhou, S.; Wang, S.; Yang, G.; Li, Q.; Zhang, L.; Yao, Z.; Zhou, Z.; Song, H.-B. *Organometallics* **2007**, 26, 3755.
- 10 Li, Q.; Wang, S.; Zhou, S.; Yang, G.; Zhu, X.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6763.
- 11 Ong, T.-G.; O'Brien, J. S.; Korobkov, I.; Richeson, D. S. *Organometallics* **2006**, 25, 4728.
- 12 (a) 鈴木 俊彰, 木村 朋恵, 佐藤 可奈, 侯 召民 第11回GSCシンポジウム, A-19 (2011); (b) 鈴木 俊彰, 木村 朋恵, 佐藤 可奈 日本化学会第5回関東支部大会, PA2b026 (2011); (c) 鈴木 俊彰, 木村 朋恵, 佐藤 可奈 日本化学会第1 回CSJ 化学フェスタ, P8-25 (2011); (d) 佐藤 可奈, 木村 朋恵, 鈴木 俊彰 横浜国立大学教育人間科学部紀要IV, 自然科学 **2017**, 19, 9.
- 13 木村 朋恵, 田中 翔, 居城 朱美, 鈴木 俊彰 横浜国立大学教育学部紀要IV, 自然科学 **2018**, 1, 51.