

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01949

研究課題名（和文）超分子構造を用いた結晶内分子配列制御と機能開拓

研究課題名（英文）Control of Molecular Arrangement in Crystals and Functional Exploration Using Supramolecular Structures

研究代表者

中村 貴義（Nakamura, Takayoshi）

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60270790

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：結晶性の分子材料においては、個々の分子の構造・電子状態のみならず、結晶内での分子配列が機能発現の根源となる。結晶内の分子配列は、基本的に分子間相互作用により決定される。超分子構造は複数の分子が、分子間相互作用を介して集合することにより生成する。従って、超分子構造を出発点として結晶設計を行うことは自然の流れである。本研究においては、極めてフレキシブルな超分子構造を用いて、結晶の持つ対称性を利用しつつ、分子の動的空間を構築し、結晶内における分子の動的過程により発現する、強誘電性などの機能性を開拓し、当該アプローチの妥当性と普遍性を明確に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分極反転を伴う強誘電転移、結晶内でのプロトン移動に基づくイオン伝導、結晶内でのトポケミカル反応による絶対不斉合成、固相フォトクロミズムなど、結晶内のイオンや分子の動的過程に着目した機能開拓は極めて重要な科学技術分野を形成する。これら機能の発現には、結晶内において分子やイオンの動的な空間を確保する必要があり、物質開発のネックとなっている。本研究は、フレキシブルな超分子構造を利用して、動的空間を有する分子集合構造を結晶内において自在に構築し、結晶の対称性と結晶内での分子の動的過程を制御できることを示した。本手法により、誘電性・磁性・光機能等、多様な物性・機能を開拓することが可能となる。

研究成果の概要（英文）：In crystalline molecular materials, not only the structure and electronic state of individual molecules, but also the molecular arrangement within the crystal is the root of functional expression. The molecular arrangement within a crystal is fundamentally determined by intermolecular interactions. Supramolecular structures are generated when multiple molecules assemble through intermolecular interactions. Therefore, it is natural to design crystals using supramolecular structures as a starting point. In this study, we constructed a dynamic space of molecules using extremely flexible supramolecular structures while utilizing the symmetry of crystals, and developed functionalities, such as ferroelectricity, that are manifested by the dynamic processes of molecules in crystals. The validity and universality of this approach were clearly demonstrated.

研究分野：有機電子材料

キーワード：超分子 誘電性 極性結晶 磁性 マルチフェロイック

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶性の分子材料においては、個々の分子の構造・電子状態のみならず、結晶内での分子配列が機能発現の根源となる。例えば、分子性導体や分子磁性体では、金属的伝導、強磁性など、望む物性を発現するためには、バンド構造やスピン相互作用を、結晶内の周期的な分子間相互作用に基づき設計・制御することが不可欠となる。結晶学的な対称性制御も、分子性材料構築に重要である。二次の非線形光学材料では、結晶が対称心を持たないことが必要条件となり、強誘電体においては、極性結晶であり、かつ分子配列に基づく結晶極性の反転が機能発現に必須となる。

近年、結晶内におけるイオンや分子の動的過程に着目した機能開拓も盛んになっている。分極反転を伴う強誘電転移、結晶内でのプロトン移動に基づくイオン伝導、結晶内でのトポケミカル反応による絶対不斉合成、固相フォトクロミズムなど、枚挙に暇が無い。しかしながら、これら機能の発現には、結晶内において分子やイオンの動的な空間を確保する必要があり、物質開発のネックとなっている。

フレキシブルな超分子構造を利用して、動的空間を有する分子集合構造を結晶内において自在に構築し、結晶の対称性と結晶内での分子の動的過程を制御することができれば、誘電性・磁性・光機能等、多様な物性・機能を開拓することが可能となる。

2. 研究の目的

結晶内の分子配列は、基本的に分子間相互作用により決定される。超分子構造は複数の分子が、分子間相互作用を介して集合することにより生成する。従って、超分子構造を出発点として結晶設計を行うことは自然の流れである。しかしながら、単独の超分子構造と結晶構造の間には大きなギャップがあり、目論見通りの結晶が得られることはむしろ稀である。なぜならば、「結晶中で分子はできるだけ密に詰まる(最密充填法則)」ため、単純な分子間相互作用に立脚した結晶設計では、分子が配列したときに結晶内に生じた隙間は、適切に処理しない限りは、相互貫入などにより埋まってしまい、安定な動的空間を構築することができない。

本研究においては、極めてフレキシブルな超分子構造を用いて、結晶の充填問題を回避しつつ、分子間相互作用を利用した結晶内での分子配列制御を達成する。安定な結晶構造を保ちつつ、分子配列制御を行い、動的空間制御・対称性制御の方法論を確立する。さらに、結晶の持つ対称性を利用することで、分子集合構造における分子の動的過程により発現する、強誘電性などの機能性を開拓し、当該アプローチの妥当性と普遍性を明確に示す。

3. 研究の方法

結晶の充填問題に対する一つの解決策は、極めて強固なフレーム構造を形成する方法である。金属錯体を基盤とした本アプローチは多大な成功を収め、その結果得られる MOF (metal organic framework) はガス吸着・ガス分離などの応用に供されている。一方で、比較的”柔らか”な有機分子に、この方法論の適用は困難である。本研究においては発想を 180° 転換し、フレキシブルな超分子構造を用いることで、最密充填法則に対応しつつ、結晶内で機能性分子を配列制御することを可能とする。本研究においては、超分子構造の特質を最大限に駆使し、

1. クラウンエーテルと有機カチオンからなる超分子を結晶内に導入し、充填問題を回避しつつ、結晶内に分子の動的空間を確保する。
2. 超分子の対称性(点群)を結晶の対称性(空間群)に対応させることで、結晶の持つ対称性に基づく分子配列制御を行う。(超)分子の柔軟性を利用して点群を設計し、カラム構造など、機能発現に有利な構造を結晶内に構築する。
3. 超分子の示す動的過程と、結晶の周期性と対称性を利用して、強誘電性をはじめとする多様な機能性を開拓するとともに、他の電子機能とのハイブリッド化に基づく複合機能の発現を目指す。

4. 研究成果

(1) 分子ローター構造を利用したマルチフェロイック材料創製の試み

我々はこれまでに、(*m*-fluoroanilinium⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]塩が、結晶内の超分子ローター構造におけるアリール基の flip-flop 運動により、346 K で強誘電転移を起こすことを報告している。分子ローター構造に基づく分子性マルチフェロイック材料の創製を目的として、強磁性を示す[MnCr(oxalate)₃]二次元ハニカム構造の層間に分子ローター構造を導入した。強誘電性を発現するためには、結晶は 10 個の極性点群のいずれかに属する必要がある。結晶の対称性を低下させることを目的として、benzo[18]crown-6 とアニリニウム誘導体からなる超分子構造を用いた。

得られた 4 種類の結晶(*x*-anilinium⁺)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃] (*x* = H, *o*-fluoro, *m*-fluoro and *p*-fluoro)はいずれも極性空間群は *P2*₁, *Cc*, *P2*₁ および *Pna*₂₁ に属し、結晶が非対称であることは SHG 顕微鏡でも確認した。いずれも、[MnCr(oxalate)₃]二次元構造の層間に(*x*-anilinium⁺)(benzo[18]crown-6)からなる超分子構造が存在し、結晶は 5 K 付近で強磁性転移を示した。

(*m*-fluoroanilinium⁺)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃]結晶においては、結晶内でのアリール基の回転が確認された。X 線結晶構造解析において、(*m*-fluoroanilinium⁺)のフッ素基は 173 K では order していたが、223 K では 2 箇所 disorder していた。分子回転の活性化エネルギーは誘電緩和測定から 31.6 kJmol⁻¹ と見積もられた。

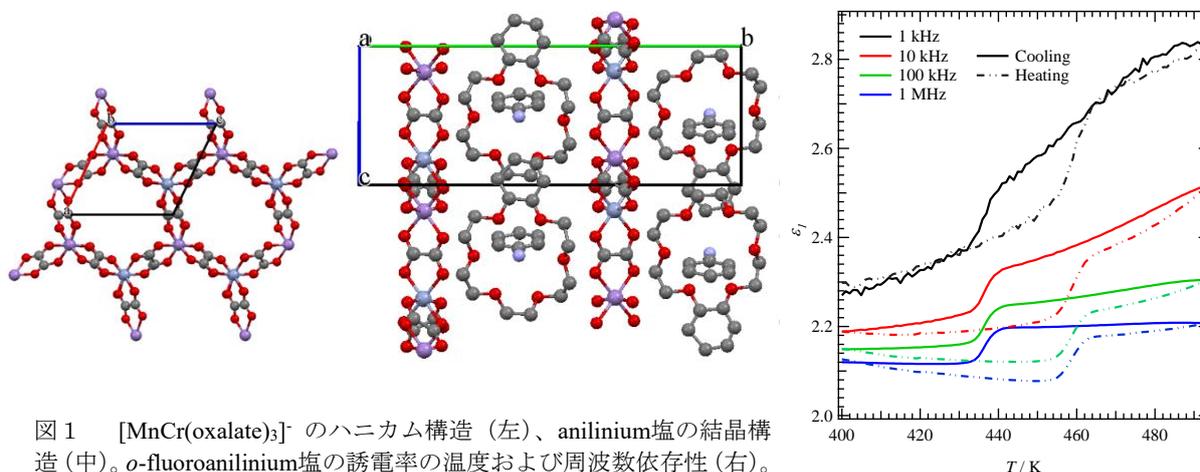


図1 [MnCr(oxalate)₃] のハニカム構造 (左)、anilinium塩の結晶構造 (中)。o-fluoroanilinium塩の誘電率の温度および周波数依存性 (右)。

一方、(*o*-fluoroanilinium⁺)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃]結晶は空間群 *Cc* を有し、結晶内で全てのフッ素基は同方向に配向していた。インピーダンスの温度依存性測定において、比較的広いヒステリシスを持つ可逆な相転移挙動が見られた。DSC 測定においても昇温過程の 460 K、降温過程の 432 K にそれぞれ吸熱および発熱ピークが見られ一次相転移であることが示唆された。400 K までの焦電流測定において電場による焦電流の反転が見られたことから、この結晶は間接型強誘電体であることが判明した。

(2) 分子ローター構造に基づく単結晶中の水分子輸送と同位体効果

分子ローター構造に基づく結晶内の水分子輸送を開拓し、特異な機構に基づく同位体効果について精査した。比較的大きな空孔を持つ[24]crown-8 は、ヘテロ環カチオンをそのまま包接することが可能である。4-ApyH⁺ (monoprotonated 4-aminopyridinium)を用いて合成した(4-ApyH⁺)(dibenzo[24]crown-8)[Ni(dmit)₂](H₂O) (1·H₂O)結晶においては、dibenzo[24]crown-8 がπ-π相互作用を通じて 1 次元チャンネル構造を形成し、チャンネル内には 4-ApyH⁺と水分子が交互に配列していた。一方、[Ni(dmit)₂]は 2 次元層を形成し、1 次元チャンネル構造からなる 2 次元層と交互積層構造を形成した。結晶 1·H₂O は MOF 等とは異なり強固な骨組みを持たないが、結晶構造を保ったまま加熱により 70%の水分子を脱着できることが判明した。得られた、1·0.3H₂O は空気中に放置することで水分子を再吸着し結晶 1·H₂O に戻る。吸脱着の過程で dibenzo[24]crown-8 カラムが僅かに膨張/収縮する以外、結晶構造に大きな変化は見られなかった。構造が保たれた dibenzo[24]crown-8 チャンネル内では、4-ApyH⁺の回転にアシストされた水分子の逐次輸送が実現していた。

結晶 $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ において 4-ApyH^+ カチオンはオーダーしているが、水分子が脱着するとカチオンが回転し、X 線構造解析においてディスオーダーとして観察される。吸着過程においては、水分子は 4-ApyH^+ 回転にアシストされて、1 次元構造内を輸送され、水分子が結晶空間を満たすと 4-ApyH^+ 分子がオーダーする。想定される水分子の輸送メカニズムを図 2 に示す。特異な輸送メカニズムを反映して、 H_2O と D_2O の吸着ダイナミクスには大きな差異が見られ、 D_2O の吸着速度は H_2O より小さくなった。これは、分子量の違いにより機械的な過程において輸送速度が落ちるだけでなく、水素結合強度が D 体の場合やや強くなるためと考えられる。また、水分子の脱着に伴い分子間コンタクトが増した結果、 $1 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ 結晶内ではより強い反強磁性的相互作用が働いた。

(3) 負の熱膨張を示す結晶材料の開拓

結晶材料は、構成する原子・分子・イオンの非調和振動の増大により、一般に正の熱膨張 (PTE) を示す。一部の材料では、例えばエントロピーの増大に伴う負の熱膨張 (NTE) が観測される。NTE 材料は、PTE 材料と組み合わせてゼロ熱膨張 (ZTE) 材料を構成するのに有用である。ZTE 材料は、OELD、有機 FET、光ファイバーシステム、担持触媒など、熱膨張によって大きなダメージを受けるデバイス・材料等への応用が期待されている。そこで、結晶内での分子回転に伴うエントロピーの増大を利用した NTE 材料の開拓を行った。

上の例にも見られるように、環サイズの大きい dibenzo[24]crown-8 は直接ヘテロ環カチオンを包接可能であり、隣り合う分子間でベンゼン環を介して π - π 相互作用が働くことにより、結晶内でチャンネル構造を形成する。今回、ヘテロ環カチオンとして pyridazinium (pdazH^+) および 1-methylpyridinium⁺ (MePy^+) を導入した (R^+)₂ (dibenzo[24]crown-8)₃[Ni(dmit)₂]₂ ($\text{R}^+ = \text{pdazH}^+$ (2), $\text{R}^+ = \text{MePy}^+$ (3)) を合成し、構造及び NTE 特性を精査した。

結晶 2, 3 は同形である。結晶 2 の a 軸投影図を図 3 に示す。結晶中では dibenzo[24]crown-8 が a 軸方向に積層して一次元カラムを形成し、カチオンがカラム内に包接されていた。[Ni(dmit)₂] は 2 量体を形成し、超分子カチオンの一次元カラム間の空隙を埋めるように配列していた。pdazH⁺ のディスオーダーに温度変化が見られたことから、結晶内で pdazH⁺ の分子面内回転が起こっていることが判明した。

X 線結晶構造解析の温度依存性から、結晶 2 の b 軸方向の線熱膨張係数は $-25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100-180 K) および $-71 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (180-296 K) と見積もられた。一方、結晶 3 は、 $-151 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100-250 K) および $-566 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (250-296 K) と、 $-100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ を超える巨大な NTE を示した。今後、ヘテロ環カチオンの構造と NTE との相関について精査する。

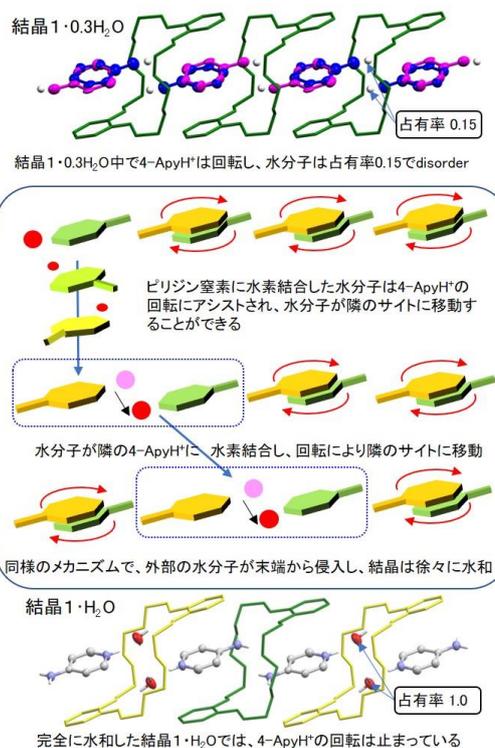


図 2. 想定される結晶 1 への水分子吸着過程。4-ApyH⁺ の回転にアシストされて、水分子が結晶内を輸送される。

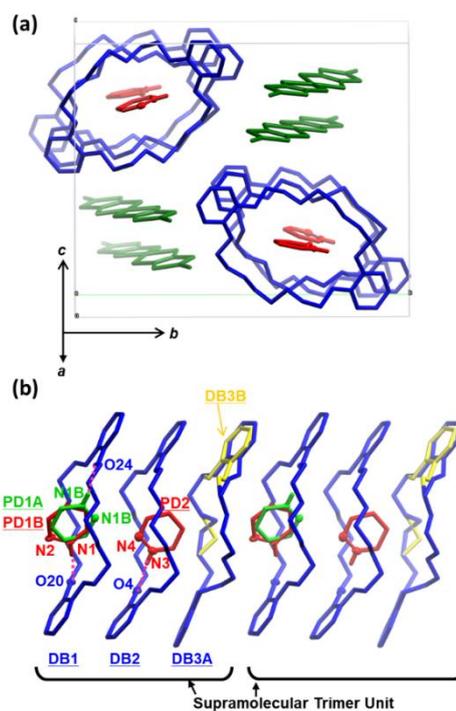


図 3. 118 K における結晶 2 の構造。(a) a 軸投影図 (b) 超分子構造。結晶学的に独立な 2 種類の pdazH⁺ の片方 (PD1) が 2 つのサイト (PD1A および PD1B) 間でディスオーダーしている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計41件（うち査読付論文 41件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 41件）

1. 著者名 Takahashi Kiyonori, Miyazaki Yuji, Noro Shin-ichiro, Nakano Motohiro, Nakamura Takayoshi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Dipole fluctuation and structural phase transition in hydrogen-bonding molecular assemblies of mononuclear CuII complexes with polar fluorobenzoate ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13680 ~ 13685
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt02118d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hasuo Naohiro, Takahashi Kiyonori, Hisaki Ichiro, Kokado Kenta, Nakamura Takayoshi	4. 巻 23
2. 論文標題 Molecular motion of halogenated ethylammonium/[18]crown-6 supramolecular ions in nickel dithiolate magnetic crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2756 ~ 2763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ce00253h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kubo Kazuya, Takahashi Kiyonori, Nakagawa Shota, Sakai Ken-ichi, Noro Shin-ichiro, Akutagawa Tomoyuki, Nakamura Takayoshi	4. 巻 21
2. 論文標題 Substituent Effect on Molecular Motions of m-Halogenated Anilinium/Dibenzo[18]crown-6 Supramolecular Cations in [Ni(dmit)2]- Crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 2340 ~ 2347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c01739	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kubo Kazuya, Yoshitake Masashi, Hoshino Norihisa, Noro Shin ichiro, Akutagawa Tomoyuki, Nakamura Takayoshi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Stable Ferromagnetic Crystal of Two Dimensional Manganese Chromium Oxalate with Supramolecular Cation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1670 ~ 1675
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sagara Yoshimitsu, Takahashi Kiyonori, Nakamura Takayoshi, Tamaoki Nobuyuki	4. 巻 8
2. 論文標題 Mechanical and thermal stimuli-induced release of toluene included in luminescent crystals as one-dimensional solvent channels	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10039 ~ 10046
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0tc02473b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fujibayashi Masaru, Watari Yu, Tsunashima Ryo, Nishihara Sadafumi, Noro Shin ichiro, Lin Chang Gen, Song Yu Fei, Takahashi Kiyonori, Nakamura Takayoshi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Structural Phase Transitions of a Molecular Metal Oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22446 ~ 22450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010748	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Li Simin, Takahashi Kiyonori, Hisaki Ichiro, Kokado Kenta, Nakamura Takayoshi	4. 巻 49
2. 論文標題 One-dimensional DABCO hydrogen-bonding chain in a hexagonal channel of magnetic [Ni(dmit) ₂]	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 16772 ~ 16777
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT03386C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tang Yuan-Yuan, Xie Yongfa, Ai Yong, Liao Wei-Qiang, Li Peng-Fei, Nakamura Takayoshi, Xiong Ren-Gen	4. 巻 142
2. 論文標題 Organic Ferroelectric Vortex-Antivortex Domain Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 21932 ~ 21937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11416	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Shirakawa Yuki, Takahashi Kiyonori, Sato Hiroyasu, Hoshino Norihisa, Anetai Hayato, Noro Shin-ichiro, Akutagawa Tomoyuki, Nakamura Takayoshi	4. 巻 25
2. 論文標題 Hydrogen Bonded Polyrotaxane Cation Structure in Nickel Dithiolate Anion Radical Salts: Ferromagnetic and Semiconducting Behavior Associated with Structural Phase Transition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 6920 ~ 6927
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201806230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Xiong Jun, Luo Teng, Zhang Jun, Li Xiao-Xia, Lv Shao-Fang, Peng Jun-Jun, Li Ming, Li Wei, Nakamura Takayoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Two Supramolecular Inorganic-Organic Hybrid Crystals Based on Keggin Polyoxometalates and Crown Ethers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 17 ~ 17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst8020017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Xiong Jun, Kubo Kazuya, Lue Shao-Fang, Li Ming, Nakamura Takayoshi	4. 巻 47
2. 論文標題 Supramolecular self-assembly for designing non-centrosymmetric crystals based on Keggin polyoxometalates and crown ether	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14001 ~ 14007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt02910e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Ferroelectric and Ferromagnetic Crystals with Supramolecular Structures
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Crystalline Molecular Electronic Materials Based on Supramolecular Structures
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Supramolecular Crystals for Molecular Electronic Materials
3. 学会等名 15th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XV) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Molecular Electronic Materials Based on Supramolecular Cation Structures
3. 学会等名 The 11th International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Ferromagnetic and Ferroelectric Properties of $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ Crystals with Supramolecular Cation
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Nakamura
2. 発表標題 Constructing Crystalline Molecular Electronic Materials Based on Heteroaromatic Cations in Large-Cavity Crown Ethers
3. 学会等名 The 10th International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry, Dresden Germany (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Nakamura
2. 発表標題 Crown Ether Based Supramolecular Cations Salts of Ni(dmit) ₂
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry, Sendai, Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Nakamura
2. 発表標題 Crystalline Molecular Electronic Materials Based on the Supramolecular Structures of Heteroaromatic Cations and Large-Cavity Crown Ethers
3. 学会等名 8th International Workshop "Organic Electronics of Highly -Correlated Molecular Systems", Suzdal, Russia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Nakamura
2. 発表標題 Heteroaromatic Cation/Large-Cavity Crown Ether Supramolecules in Ni(dmit) ₂ Salts
3. 学会等名 14th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIV), Guangzhou, China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 分子性有機導体の融解助剤、分子性有機導体含有固体材料及びそれらの利用	発明者 中村貴義、白川祐基、高橋仁徳	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-162355	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------