

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350085

研究課題名(和文)分子ローター型強誘電体の開拓

研究課題名(英文)Development of ferroelectrics based on molecular rotators

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) 15,500,000円、(間接経費) 4,650,000円

研究成果の概要(和文)：分子回転に伴うdipoleのflip-flopを利用した誘電性の発現について、アリアルアンモニウムおよびcrown-ether部分を変えて系統的に検討した。ベンゼン環誘導体から、C3軸をもつアダマンタン誘導体等への展開を図った。また、特定の回転軸をもたずに、ケージ状の超分子構造の中である程度自由な回転を発現する系としてピリダジニウム誘導体検討した。水素結合により弱く固定された分子の向きを外部場で変化させ、大きな誘電応答に繋げることができた。さらに、回転子に複数のプロトン受容部位を導入し、水素結合におけるプロトン移動と分子回転に伴う誘電応答などの複合化に向けた足がかりを得た。

研究成果の概要(英文)：Dielectric properties based on flip-flop motion of dipoles upon molecular rotation were investigated by changing arylammonium and crown ether derivatives. Adamantane derivative with pseudo C3 symmetry was also studied. Although pyridazinium has no NH3 substituent worked as rotational axis, the molecule can be fixed by weak hydrogen bonds in the crystalline voids. The molecular motion upon applying external field was resulted in a large dielectric response. It was also attempted to introduce two proton accepting sites in the rotator to evaluate the possibility of hybrid dielectric response by proton transfer and molecular rotation.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：分子ローター 強誘電性 超分子 クラウンエーテル 磁性

## 1. 研究開始当初の背景

無機の強誘電体として  $\text{BaTiO}_3$  に代表されるペロブスカイト型酸化物がよく知られている。この強誘電体は、結晶内でイオンが変位することにより分極が発生する変位型強誘電体である。また設計性・加工性に優れた分子性材料も注目されており、代表的なものに DABCO (diazabicyclooctane) のピラジニウム塩がある。この結晶では水素結合しているプロトンが結晶中で移動することにより強誘電性を発現する秩序-無秩序型強誘電体である。また、最近では、クロコン酸が極めて大きなヒステリシスを示す強誘電体であることが *Nature* 誌に報告されており、これもまた水素結合プロトンが強誘電性に参与している。

本研究は、これらのアプローチとは全く異なる新規な系を基に分子性強誘電体の開発および機能開拓を行うものである。すなわち、分子ローター構造を用いローターの双極子モーメントを反転（向きを変化）させることで強誘電性を発現するという全く新しい原理に基づいた秩序-無秩序型の分子性強誘電体開拓である。我々は、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]が、 $T_c = 346 \text{ K}$  の強誘電体であることを既に報告している。(*Nature Materials* **8**, 342-347 (2009))。結晶の中で、*m*-fluoroanilinium と dibenzo[18]crown-6 は、図 1 に示すような超分子ローター構造を形成する。ベンゼン環は  $180^\circ$  のフリップフロップ運動が可能であり、外部電場によりその運動を制御することにより、ダイポールの向きが変化し、結果として結晶に自発分極が発生する。

この成果を基に、分子ローター構造を利用した強誘電体構築のための分子設計と機能発現を探索することで、“分子ローター型強誘電体”という全く新しい概念に基づく材料系の基盤を確立することを目標に、本研究を推進することとした。

## 2. 研究の目的

分子ローター型強誘電体の材料開拓および機能開拓を行うことが本研究の目的である。具体的には分子の flip-flop 運動やケージ内分子の回転に基づく誘電応答の発現、回転子への機能付与と複合機能化などを旨とする。

## 3. 研究の方法

(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]において実現している、分子回転に伴う dipole の flip-flop を利用した強誘電性の発現について、アリアルアンモニウムおよび crown-ether 部分を変えて系統的に検討する。C2 回転軸をもつベンゼン環の誘導体から、C3 軸をもつアダマンタンや他の有機アンモニウム誘導体への展開を図る。また、 $\text{NH}_3$  をアンカーとしてクラウンエーテルの空孔に水素結合で固定し、C-N 軸周りの分子回転を利用した dipole の反転を行うのではなく、特定

の回転軸をもたずに、ケージ状の超分子構造の中である程度自由な回転を発現する系を探索する。例えば、クラウンエーテルで形成した結晶空間に、水素結合部位をもち、かつ対称性が高いピラジニウムなどを導入し、水素結合により弱く固定された分子の向きを外部場により変化させることで、大きな誘電応答に繋げる。さらに、回転子に複数のプロトン受容部位を導入し、水素結合におけるプロトン移動に基づく誘電応答と分子回転に伴う誘電応答などの複合化を図る。

## 4. 研究成果

### (1) 超分子ローター構造の系統的な検討

誘電物性に与える置換基効果を検討するため、敢えて、フッ素より大きなハロゲン元素を導入した、(*m*-X-anilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I) を合成した。ヨウ素置換体の  $-100^\circ\text{C}$  における結晶構造を図 1 に示す。

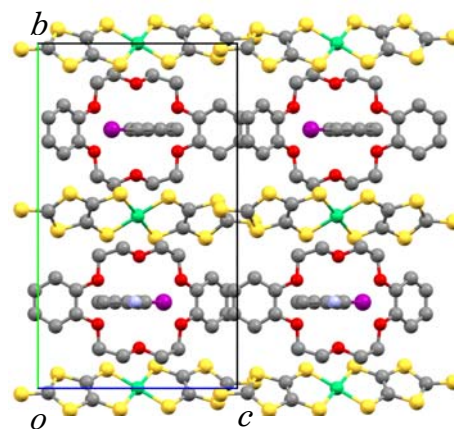


図 1. ヨウ素置換体の結晶構造

*m*-iodoanilinium と dibenzo[18]crown-6 は *a* 軸方向に交互に積層し、一次元的なカラムを形成していた。そのカラムが *c* 軸方向に配列することにより、二次元カチオン層を形成していた。このカチオン層とアニオン層が *b* 軸方向に交互積層した構造であった。塩素および臭素置換体の結晶も、ヨウ素置換体と同形構造であり、置換基のハロゲンが大きくなるに従って、*a* 軸の格子定数がわずかに増加した。*m*-X-anilinium (X = Cl, Br, I) を回転子として用いた結晶は、いずれも空間群が  $P2_1/m$  であったのに対し、強誘電結晶であるフッ素置換体は空間群が  $C2/c$  であり、ハロゲン置換による構造変化がみられた。ヨウ素置換体の *a* 軸方向の誘電率を測定したところ、 $200\text{K}$  以上の温度領域で周波数依存性を伴う誘電率の増加が見られた。回転部位の両側が [Ni(dmit)<sub>2</sub>] 分子に挟まれた構造であるため、回転障壁は大きく、分子回転は困難であると考えられる。従って、この誘電応答は分子回転に起因するものではなく、カチオン分子の窒素原子を支点とした振り子運動による応

答の可能性はある。塩素および臭素置換体についても、同様の誘電応答が観測された。これらの結晶において、強誘電転移は見られなかったが、 $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  が同形の結晶であることから、今後たとえばヨウ素誘導体の結晶にクロロ体をドーピングし、*m*-chloroanilinium 回りの結晶空間を確保することで、新たな誘電体開拓ができるものと考えている。

よりスムーズな回転を目指して、アダマンタン骨格を有する 3-fluoroadamantylammonium ( $\text{FADNH}_3^+$ ) と [18]crown-6 からなる超分子ローター構造を  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  塩に導入したところ、 $(\text{FADNH}_3^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  の組成をもつ多形結晶が得られた。そのうち、図 2 に示す結晶においては、低温で 1 カ所であったフッ素原子位置が、高温では 2 カ所の disorder として観察され、室温付近で明らかに分子回転が生じていることが分かった。その結果、*c* 軸方向に周波数依存性とともな大きな誘電応答が得られた。また、誘電ピークに周波数依存性がみられ、アダマンタン誘導体の有用性が示された。

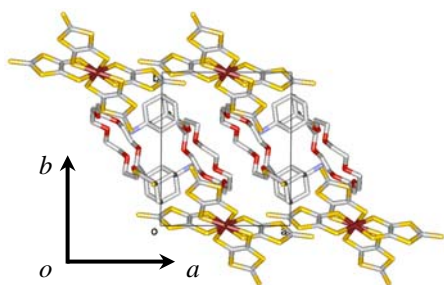


図 2.  $(\text{FADNH}_3^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  の結晶構造

また、先に述べた強誘電体である (*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[ $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ] における回転運動のポテンシャルには、結晶中でのクラウンエーテルの構造が大きく関わっている。dibenzo[18]crown-6 は結晶中で V 字型に折れ曲がった構造を採っている。この分子を他のクラウンエーテル分子に置換することで、分子回転に必要な空間が変化し、強誘電転移温度などの制御が可能になると予想される。そこで  $\text{DCH}[\text{18}]\text{crown-6}$  ( $\text{DCH}[\text{18}]\text{crown-6} = \text{trans-syn-trans-dicyclohexano}[\text{18}]\text{crown-6}$ ) を用いた結晶、(*m*-fluoroanilinium)( $\text{DCH}[\text{18}]\text{crown-6}$ )[ $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ] を合成した。173 K における結晶の X 線構造解析の結果を図 3 に示す。晶系は triclinic、空間群は *P*-1 であった。結晶には結晶学的に独立な *m*-fluoroanilinium が 3 分子、 $\text{DCH}[\text{18}]\text{crown-6}$  が 3 分子、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  が 3 分子存在した。*m*-fluoroanilinium と  $\text{DCH}[\text{18}]\text{crown-6}$  は、交互に積層してサンドイッチ型構造を形成していた。*m*-fluoroanilinium の窒素原子とクラウンエーテルの酸素原子間の水素結合により超分子カチオンが形成され、超分子カチオン

は一方方向に一次元的なカラムを形成していた(。さらにこの一次元カラムが平行に配列して二次元的な超分子カチオン層を形成していた。 $\text{DCH}[\text{18}]\text{crown-6}$  は平面的な構造をとり、*m*-fluoroanilinium 分子の回転に対して有効な空間が形成していた。その結果、*m*-fluoroanilinium 分子は激しいディスオーダーを示しており、新奇誘電体の開拓に向けて、*trans-syn-trans-dicyclohexano}[\text{18}]\text{crown-6} の有用性が示された。*

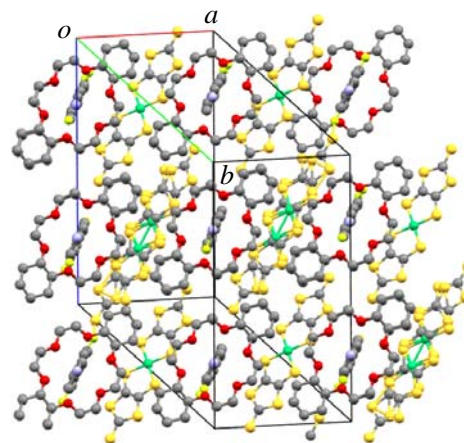


図 3. (*m*-fluoroanilinium)( $\text{DCH}[\text{18}]\text{crown-6}$ )[ $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ] の結晶構造

## (2) ローター構造としてのピリダジニウムの検討

分子回転に基づく新たな強誘電体の開発を目指し、pyridazinium/dicyclohexano[18]crown-6 からなる超分子カチオンを  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  塩に導入した塩、(pyridazinium)(dicyclohexano[18]crown-6)[ $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ] を合成した。この結晶の空間群は *P*-1 である。構造を、図 4 に示す。超分子カチオンと  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  二量体がそれぞれ層構造を形成し、交互積層型構造を構築している。pyridazinium は dicyclohexano[18]crown-6 によって包接され、サンドイッチ構造を形成していた。pyridazinium を構成する水素以外の原子と、dicyclohexano[18]crown-6 の酸素原子間の距離について検討したところ、中央のクラウンエーテルと上下の pyridazinium 分子間に 2.853 Å と比較的短い原子間距離が観察され、この部分で、pyridazinium の N-H と dicyclohexano[18]crown-6 の酸素原子が水素結合を形成しているものと考えられる。Pyridazinium のもう一つの窒素原子は特定できていない。この pyridazinium カチオンは、結晶内で flip-flop 運動だけでなく、分子面内での回転の自由度を持つことが予想されることから、disorder によりすべての位置に窒素原子が存在している可能性がある。結晶の誘電率の温度変化について 1kHz から 1000 kHz までの周波数で、カチオンの回転軸に垂直な方向である *b* 軸方向に電場をかけて測定したところ、低周波数領域において、室温付近で

pyridazinium 分子の回転運動に起因すると考えられる大きな誘電応答が見られた。さらに、250 K 付近にもやや大きな誘電応答の山があり、これはピリダニジウム環窒素間におけるプロトン移動に起因している可能性がある。複合機能化に向けてさらに検討している。

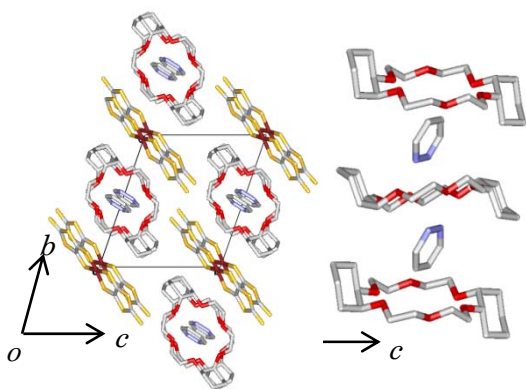


図 4.  
(pyridazinium)(dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の a 軸投影図、および超分子構造

### (3) 水素結合系への展開

Flip-flop運動にプロトン移動が共存するような、複数の誘電応答機構をもつ結晶の構築を目指し、まずローター部位に分子内に2カ所のプロトン受容部位をもつ 4-aminopyridinium カチオンを用いて、(4-aminopyridinium)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]結晶を合成した。結晶構造を図5に示す。4-aminopyridiniumとDCH[18]crown-6の交互積層により、a軸方向に直線的な一次元超分子カラム構造が形成され、DCH[18]crown-6を挟んで隣接するカチオン分子の窒素原子が近接した。従って4-aminopyridinium間でのプロトン移動が期待される。このような分子設計により、flip-flop運動とプロトン移動が共存した系を構築できると考えられる。

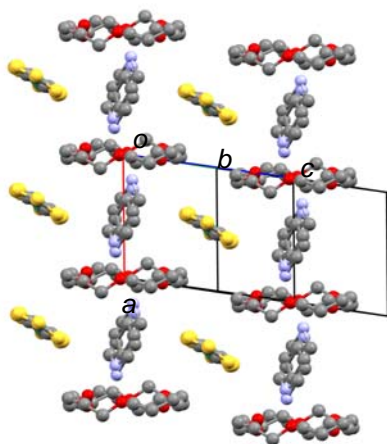


図 5.  
(4-aminopyridinium)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の結晶構造

## 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 32 件)

1. “Design of Crystalline Spaces for Molecular Rotations in Crystals” Z. Q. Liu, K. Kubo, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Crystal Growth & Design*, **14**, 537-543 (2014) 10.1021/cg4013262, 査読有
2. “Gold Nanoparticle Assemblies Stabilized by Bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) Complexes through van der Waals Interactions” Y. Noda, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Scientific Reports*, **4**, 3758 (2014) 10.1038/srep03758, 査読有
3. “Molecular Motion in Pyridazinium/Crown Ether Supramolecular Cation Salts of a Nickel Dithiolene Complex” Z. Liu, K. Kubo, L. Lin, N. Hoshino, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Dalton Transactions*, **42**, 2930-2939 (2013) 10.1039/c2dt32542j, 査読有
4. “Highly Selective CO<sub>2</sub> Adsorption Accompanied with Low-Energy Regeneration in a Two-Dimensional Cu(II) Porous Coordination Polymer with Inorganic Fluorinated PF<sub>6</sub><sup>-</sup> Anions” S. Noro, Y. Hijikata, M. Inukai, T. Fukushima, S. Horike, M. Higuchi, S. Kitagawa, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Inorg. Chem.*, **52**, 280-285 (2013). 10.1021/ic301823j, 査読有
5. (3-Fluoro-4-methoxyanilinium)<sup>+</sup>([18]Crown-6) Supramolecular Cation Salt of Ferromagnetic [MnCr<sup>III</sup>Cr<sup>II</sup>(oxalate)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> T. Endo, K. Kubo, M. Yoshitake, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Chem. Lett.*, **42**, 137-139 (2013) 10.1246/cl.2013.137, 査読有
6. ” Crystal Structure of a Supramolecular Cation Salt (adamantylammonium<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(benzo[18]crown-6)<sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(acetone)<sub>2</sub>” K. Kubo, Y. N. Yan, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Inorganica Chimica Acta*, **404**, 206-209 (2013) 10.1016/j.ica.2013.02.018, 査読有
7. “Dielectric and Structural Phase Transition of [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Salt with (4-ethoxyanilinium)([18]crown-6) Supramolecular Cation” Q. Ye, P. P. Shi, X. Q. Fu, T. Akutagawa and T. Nakamura, *CrystEngComm.*, **15**, 5307-5313 (2013). 10.1039/c3ce40220g, 査読有
8. “Molecule-Displacive Ferroelectricity in Organic Supramolecular Solids” H. Ye, Y. Zhang, S. Noro, K. Kubo, M. Yoshitake, Z. Liu, H. Cai, D. Fu, H. Yoshikawa, K. Awaga, R. G. Xiong and T. Nakamura; *Scientific Reports*, **3**, 2249 (2013). 10.1038/srep02249, 査読有
9. “Porous Coordination Polymer Polymorphs with Different Flexible Pores Using a Structurally Flexible and Bent

- 1,3-Bis(4-pyridyl)propane Ligand” K. Fukuhara, S. Noro, K. Sugimoto, T. Akutagawa, K. Kubo and T. Nakamura; *Inorg. Chem.*, **52**, 4229-4237 (2013) 10.1021/ic301949n, 査読有
10. “Rational Synthesis of a Porous Copper(II) Coordination Polymer Bridged by Weak Lewis-Base Inorganic Monoanions Using an Anion-Mixing Method” S. Noro, K. Fukuhara, Y. Hijikata, K. Kubo and T. Nakamura; *Inorg. Chem.*, **52**, 5630-5635 (2013) 10.1021/ic400276c, 査読有
11. “Anion-Dependent Host-Guest Properties of Porous Assemblies of Coordination Complexes (PACs), [Cu(A)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] (A = PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, and CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>; py = pyridine), based on Werner-Type Copper(II) Complexes in the Solid State” S. Noro, K. Fukuhara, K. Sugimoto, Y. Hijikata, K. Kubo and T. Nakamura; *Dalton Trans.*, **42**, 11100-11110 (2013) 10.1039/c3dt51104a, 査読有
12. “Graphene Oxide Nanosheet with High Proton Conductivity” M. R. Karim, K. Hatakeyama, T. Matsui, H. Takehira, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, T. Akutagawa, T. Nakamura and S. Noro; *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8097-8100 (2013) 10.1021/ja401060q, 査読有
13. “Magnetic Ordering of Spin Systems Having Fractal Dimensions Experimental Study” T. Naito, H. Yamamoto, K. Okuda, K. Konishi, H. Mayama, D. Yamaguchi, S. Koizumi, K. Kubo, T. Nakamura, T. Yamada, H. Kitagawa, and S. Hayami; *Eur. Phys. J. B*, **86**, 410 (2013) 10.1140/epjb/e2013-40353-3, 査読有
14. “The Effect of Doping a Molecular Spin Ladder with Non-magnetic Impurities” S. Nishihara, X. Zhang, K. Kunishio, K. Inoue, X. M. Ren, T. Akutagawa, J. Kishine, M. Fujisawa, A. Asakura, S. Okubo H. Ohta and T. Nakamura; *Dalton Trans.*, **42**, 15263-15266 (2013) 10.1039/c3dt52249k, 査読有
15. “Hydrogen-Bonded Maleate Counter Anions in Tetrathiafulvalene Crystals” S. Jayanty, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Cryst. Eng. Commun.*, **14**, 3875-3881 (2012) 10.1039/c2ce25050k, 査読有
16. “Molecular Motions and Hydrogen-Bonding Networks in (*o*-Aminoanilinium)-(Crown Ethers)-[PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup> Crystals” D. Endo, T. Akutagawa, K. Kubo, S. Noro, L. Cronin and T. Nakamura; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 305-315 (2012) 10.1246/bcsj.20110371, 査読有
17. “[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Salt with Flexible Supramolecular Cation Rotator” Q. Ye, P. P. Shi, Z. Q. Chen, T. Akutagawa, S. Noro, and T. Nakamura; *Inorg. Chem. Commun.*, **20**, 219-224 (2012). 10.1016/j.inoche.2012.03.012, 査読有
17. “Crystal Structures and Magnetic Properties of (4,4'-phenylazophenyl)-diammonium(crown ethers)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Crystals” N. Hoshino, K. Kubo, T. Nakamura and T. Akutagawa; *Dalton Transactions*, **41**, 9297-9303 (2012). 10.1039/c2dt30807j, 査読有
19. “Cation-Anion Packing and Molecular Motion in (*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(mnt)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>CN)<sub>0.25</sub> Crystals” K. Takahashi, N. Hoshino, K. Kubo, T. Nakamura and T. Akutagawa; *CrystEngComm*, **14**, 5235-5241 (2012). 10.1039/c2ce25493j, 査読有
20. “Incorporation of Cationic Electron Donor of Ni-pyridyltetrathiafulvalene with Anionic Electron Acceptor of Polyoxometalate” R. Tsunashima, T. Matsumoto, N. Hoshino, W. Niiho, M. Kimura, K. Kondo, Y. Suyama, Y. Nishioka, J. Kawamata, S. Noro, T. Nakamura, T. Akutagawa and K. Ishiguro, *Dalton Transactions*, **41**, 10060-10064 (2012). 10.1039/c2dt30398a, 査読有
21. “Synthesis and Crystal Structure of a One-dimensional Cu(II) Coordination Polymer Bridged by Inorganic CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Anions Using Werner-type Cu(II) Complexes as Building Blocks” S. Noro, K. Kubo and T. Nakamura; *Chem. Lett.* **41**, 772-773 (2012). 10.1246/cl.2012.772, 査読有
22. “Flexible cis-Cyclohexane-1,4-diammonium Ion in Magnetic [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystals” Q. Ye, P. Shi, Z. Chen, T. Akutagawa, S. Noro and T. Nakamura; *Euro. J. Inorg. Chem.*, **23**, 3732-3739 (2012). 10.1002/ejic.201200099, 査読有
23. “Synthesis, Crystal Structure, and Adsorption Properties of Werner-type Cu(II) Complex [Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4-methylpyridine)<sub>4</sub>] S. Noro, K. Fukuhara, K. Kubo and T. Nakamura; *Chem. Lett.*, **41**, 1314-1316 (2012). 10.1246/cl.2012.1314, 査読有
24. “Supramolecular Rotators of (Anilinium)([18]crown-6) in Electrically Conducting [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystals” N. Hoshino, Y. Yoshii, M. Aonuma, K. Kubo, T. Nakamura and T. Akutagawa; *Inorg. Chem.*, **51**, 12968-12975 (2012). 10.1021/ic302093b, 査読有
25. “Structural Phase Transitions Induced by Molecular Motions within an (anilinium)(L-tartrate) Ionic Molecular Crystal” Y. Yoshii, N. Hoshino, T. Nakamura and T. Akutagawa; *CrystEngCommun.*, **14**, 7458-7495 (2012) 10.1039/c2ce25945a, 査読有
26. “Exploring the thermochromism of sulfite-embedded polyoxometalate capsules” R. Tsunashima, D. L. Long, T. Endo, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, R.Q. Cabrera, P. F. McMillan, P. Kogerler and L. Cronin; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 7295-7297 (2011) 10.1039/c1cp20074g, 査読有
27. “Rational Construction of Wide Coordination Space and Control of Adsorption Properties in One-Dimensional Cu(II) Coordination Polymer” S. Noro, K. Fukuhara, K. Kubo and T.

Nakamura; *Crystal Growth and Design*, **11**, 2379-2385 (2011) 10.1021/cg2001392, 査読有

28. “Hydrogen-Bonded Assemblies of Two-Electron Reduced Mixed-Valence [XMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (X = P and Si) with *p*-Phenylenediamines” T. Akutagawa, F. Kudo, R. Tsunashima, S. Noro, L. Cronin and T. Nakamura; *Inorg. Chem.*, **50**, 6711-6718 (2011) 10.1021/ic200683e, 査読有

29. “Polymorphs and Structural Phase Transition of [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystals Induced by Flexible (trans-Cyclohexane-1,4-diammonium)(Benzo[18]crown-6)<sub>2</sub> Supramolecule” Q. Ye, T. Akutagawa, N. Hoshino, T. Kikuchi, S. Noro, R.G. Xiong and T. Nakamura; *Crystal Growth and Design*, **11**, 4175-4182 (2011). 10.1021/cg2007556, 査読有

30. “4-(cyanomethyl)anilinium Perchlorate: A New Displacive-Type Molecular Ferroelectric” H.L. Cai, W. Zhang, J.Z. Ge, Y. Zhang, K. Awaga, T. Nakamura and R.G. Xiong; *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 147601 (2011). 147601 10.1103/PhysRevLett.107.147601, 査読有

31. “Structural Phase Transition Due to the Flexible Supramolecule of (4-cyanomethylanilinium)([18]crown-6) in [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystal” Q. Ye, T. Akutagawa, H. Y. Ye, T. Hang, J. Z. Ge, R. G. Xiong, S. Noro and T. Nakamura; *Cryst. Eng. Commun.*, **13**, 6185-6191 (2011). 10.1039/c1ce05581j, 査読有

32. “Huge Dielectric Response and Molecular Motions in Paddle-Wheel [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(Adamantylcarboxylate)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>] · (DMF)<sub>2</sub>” Q. Ye, K. Takahashi, N. Hoshino, T. Kikuchi, T. Akutagawa, S. Noro, S. Takeda and T. Nakamura; *Chem. Eur. J.*, **17**, 14442-14449 (2011). 10.1002/chem.201101743, 査読有

[学会発表] (計 40 件)

1. T. Nakamura “Dielectrics based on Supramolecular Rotator Units in Single Crystals” Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation, Hiroshima 2014/3/10 (invited)
2. T. Nakamura, S. Yoshitake, K. Kubo, S. Noro and T. Akutagawa “Supramolecular Rotators for Ferroelectrics and Multiferroics” The 15th Asian Chemical Congress, Sentosa, Singapore, 2013/8/21 (invited)
3. T. Nakamura, M. Yoshitake, K. Kubo and S. Noro “Molecular Multiferroics Based on Supramolecular Rotators” 8th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), Xi’an, China, 2012/10/17 (keynote)
4. T. Nakamura “Organic - Inorganic Hybrid Systems toward “Dynamic” Functional Materials” 1<sup>st</sup> Discussion Symposium on ‘Inorganic Biology and Protocells: Engineering

Artificial Life’, Glasgow, UK, 2011/9/9(invited)

5. T. Nakamura “Ferroelectrics and Multiferroics based on Supramolecular Rotators” the third RIES-CIS Symposium, Hsinchu, Taiwan, 2011/10/28 (invited)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

久保 和也 (KUBO, Kazuya)  
 北海道大学・電子科学研究所・助教  
 研究者番号：90391937