

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14日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350066

研究課題名（和文）特異な包接モチーフを用いた超分子らせんポリマーの構築と高度分子配列制御

研究課題名（英文）Construction of Supramolecular Helical Polymers and Highly Oriented Supramolecular Organizations Using Unique Host-Guest Motifs

研究代表者

灰野 岳晴 (HAINO TAKEHARU)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：80253053

研究成果の概要（和文）：ビスポルフィリンクレフト分子とトリニトロフルオレノン（TNF）の会合により生じる超分子ポリマーは非共有結合で形成されているにもかかわらず、溶液中において絡み合いに由来する粘度応答を示した。テトラキスポルフィリンは自己会合により超分子ポリマーを形成し、ゲスト分子である TNF の添加により容易に分解する刺激応答性を示した。また、このポリマーは固体状態でらせんナノ構造を形成していることが明らかになった。ポリフェニルアセチレンに少量グラフトされたフラーレンはホモジトピックなカリックス[5]アレーンホストにより選択的に包接された。この包接によりポリマーが架橋され、分子量の増加が確認された。また、フラーレンをグラフトされているポリマーはナノ粒子様のナノ構造を与えたのに対し、超分子架橋されたポリマーは高度に配列制御されたナノ構造を与えた。

研究成果の概要（英文）：A heteroditopic monomer bearing a bisporphyrin cleft and trinitrofluorenone polymerized through a head-to-tail host-guest interaction. Although each of the monomers are connected by non-covalent interactions, the supramolecular polymer chains reptated like a conventional polymer in semi-dilution regime. A tetrakisporphyrin monomer assembled to form supramolecular polymers that were dissociated by competitive guest complexation in solution. Helical morphologies were produced via the supramolecular polymerization in the solid state. [60]Fullerene-grafted polyphenylacetylenes were cross-linked by the supramolecular connection generated via the molecular recognition of the [60]fullerene moiety and a homoditopic calix[5]arene host. The cross-linking increased the molecular weight of the polymer in solution. Nanoparticle-like morphology was obtained from the polymer solution, but the cross-linked polymer generated highly oriented nanostructures in which each of the polymer chains were aligned in a parallel fashion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：超分子ポリマー、らせん、刺激応答性、ポルフィリン、フラーレン、超分子架橋、分子認識

1. 研究開始当初の背景

複数の分子が分子間相互作用（水素結合や π - π 相互作用、疎水性相互作用、ホスト-ゲスト相互作用など）を介してお互いを認識し、会合することで形成される超分子は、生体内では随所に見られ、DNAの二重らせん構造や複合タンパク質の形成はその典型である。分子認識を人工分子で再現した最初の例は、クラウンエーテルによるアルカリ金属イオンの包接である。その後、分子認識により形成される多種多様な超分子錯体が開発され、分子認識の化学は高次の分子集合系を扱う超分子化学へと発展してきた。近年では、超分子化学の概念が高分子化学と融合することで、新たな機能性高分子材料の開発に結びついている。中でも、繰り返し単位が非共有結合で結びついている“超分子ポリマー”は新たなカテゴリーに属する高分子材料として特に興味を持たれている。この様なポリマーは主鎖の可逆的性質のため、共有結合で形成された従来型のポリマーとは異なる物性をもつことが期待され、1980年代から研究されてきた。最近では、高い選択性や特異性を分子間相互作用に付与することで超分子ポリマーの配列構造を自在に制御できるようになった。しかし、報告されている超分子ポリマーは水素結合を用いるものがほとんどであり、結合の構造モチーフの多様性という点では、まだまだ十分ではなかった。特に、非水素結合型の分子認識により生成する超分子ポリマーはそれほど多くなかった。

2. 研究の目的

我々はこれまで数多くの超分子錯体を開発してきた。これらを用いて構造に特徴のある超分子ポリマーが合成できると考えた。本研究計画では、新たな構造モチーフを組み込んだ特徴ある超分子ポリマーの開発とそれらのナノ構造、性質を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

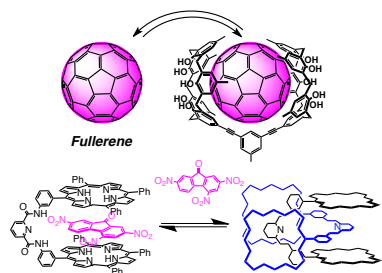


Figure 1. Supramolecular complexes.

我々が開発してきた超分子錯体の中でも特に特徴のあるフラーレン-カリックス[5]アレーン包接錯体とビスポルフィリンの自己集

合二量体、TNF-ビスポルフィリン包接錯体を図1に示した。これらの特異な相互作用を利用して、新たな繰り返し単位をもつ超分子ポリマーの構築や、刺激応答性らせん超分子ポリマーの開発、ポリマーの超分子架橋によるナノ構造制御を行った。

4. 研究成果

4.1 超分子ポルフィリンポリマー1

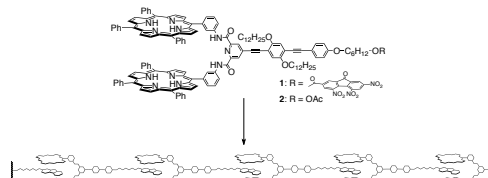


Figure 2. Supramolecular polymer formed through head-to-tail molecular association of 1.

ポルフィリンクレフトとTNFの強い分子間相互作用を利用して超分子ポリマーを構築することを計画した。今回設計した分子1はビスポルフィリンクレフトとTNF部位が適当なスペーサーで連結されており、head-to-tail型の逐次会合によって超分子ポリマーを形成すると期待される(図2)。

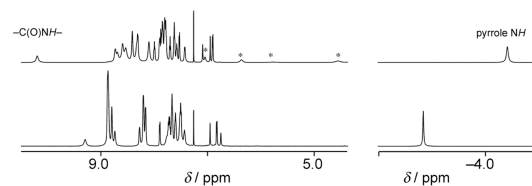


Figure 3. ^1H NMR spectra of (a) monomer **1** (5.0×10^{-3} mol L^{-1}) and (b) analogue **2** (5.0×10^{-3} mol L^{-1}) at 296 K in chloroform- d_1 . The asterisks denote the aromatic protons of the TNF moiety.

単量体1の溶液中の会合挙動を ^1H NMRスペクトルを用いて調べた(図3)。1のポルフィリンのNHのプロトンシグナルが会合体を形成しない2に比べ大きく高磁場にシフトしていた。これはTNF部位とビスポルフィリンクレフトの会合が形成したときに特徴的なものである。1の連続的なhead-to-tail型の会合が起こっていることを示唆している。

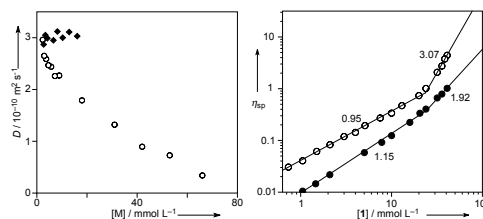


Figure 4. a) Diffusion coefficient D_s of **1** (open circle) and **2** (filled square) at 298 K in chloroform- d_1 . b) Specific viscosity of **1** in chloroform (open circles) and toluene (filled circles) at 293 K. The values denote the slopes.

次に、1の会合体の大きさを調べるため、拡散係数を求めた。ゲスト部位をもたない2は濃度の増加による拡散係数の変化をほとんど

ど示さなかったが、**1**の拡散係数は濃度が上昇するにつれ大きく減少した(図4)。この結果から少なくとも数百量体程度の超分子ポリマーの形成を示唆していた。ポリマーの形成を確認するため、**1**の比粘度を測定した(図4)。トルエンおよびクロロホルム中でそれぞれ臨界重合濃度(23.7と24.1 mmol L⁻¹)を得た。この濃度以上では明らかに高分子に特徴的な絡み合いを示唆する結果が得られたことから、今回合成した**1**は溶液中でもポリマーとして振る舞っていることが明らかとなった。

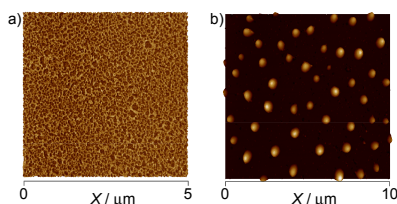


Figure 5. AFM images of the drop-cast films: (a) of the solution of **1** (5.4×10^{-5} mol L⁻¹); and (b) of the solution of **2** (2×10^{-5} mol L⁻¹).

次に、AFMを用いて固体状態の組織を調べた(図5)。ゲスト部位をもたない**2**は凝集に由来する粒子状の組織を与えたのに対し、**1**はポリマーに特有の均一なネットワーク状の組織を形成していた。また、ポリマーの高さプロファイルから、ポルフィリンが基盤表面に対して垂直に配向していることが明らかになった。

4. 2 超分子らせんポルフィリンポリマー¹⁹

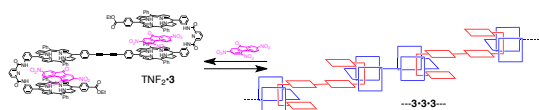


Figure 6. Supramolecular polymer of **3**, and schematic representation of disassembling by TNF complexation.

図6に示した様に、ホモジトピックなモノマー**3**の自己会合により超分子ポリマーを合成しようと考えた。また、**3**がゲスト分子を包接可能なクレフト構造を二つ有していることから、**3**より生じる超分子ポリマーはTNF等の電子不足ゲスト分子の添加により、分解する刺激応答性を付与できると考えた。

3の会合について吸収スペクトルを用いて検討した(図7)。**3**のトルエン溶液の吸収スペクトルは421nmにポルフィリンに特徴的なバンドを与えた。このバンドは**3**の濃度が増加するにつれ減少し、435nmに会合体に由来すると思われるバンドが新たに現れた。また、**3**の溶液の温度を80°Cから0°Cに冷却することで同様の変化が観測された。この様に濃度や温度に対する吸収スペクトルの可逆的応答は会合体の生成を示唆している。逐次会合による超分子ポリマーの形成を仮定して、非線形解析により、この会合体の形成の生成

定数を求めたところ、 $K_g = 1.5 \times 10^6$ L/molと極めて大きな値であった。大きな会合定数は比較的低濃度でも非常に大きな重合度のポリマーの形成を示唆している。

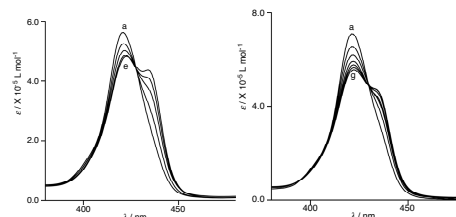


Figure 7. a) Variable temperature electronic absorption spectra of **3** (5×10^{-6} mol L⁻¹) in toluene: at a; 353, b; 333, c; 313, d; 293, e; 273K. b) Electronic absorption spectra of **3** in toluene at 298K in the concentration of: a; 6.0, b; 20, c; 25, d; 50, e; 100, f; 500, g; 750×10^{-8} mol L⁻¹.

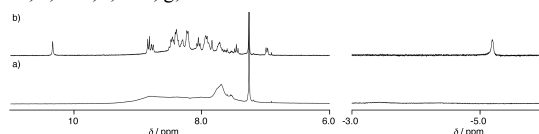


Figure 8. ¹H NMR spectra of a) **3** (1.0×10^{-3} mol L⁻¹), b) **3** with TNF (1.5×10^{-3} mol L⁻¹).

3の¹H-NMRを測定したところ、ポリマー構造の生成に由来すると思われる非常にブロードなシグナルを与えた(図8)。ところが、この溶液にTNFを加えたところ速やかに分解し、**3**と二分子のTNFの会合体が生成した。このことから、**3**より生成する超分子ポリマーはゲスト分子であるTNFの会合により分解する刺激応答性を有していることが明らかとなった。

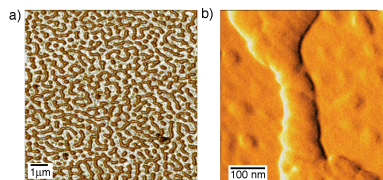


Figure 9. AFM topographic images of drop cast of a solution of **3** in chloroform on mica: a) topographical image ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), b) phase image.

マイカ板状に調製したフィルムのAFM像から固体状態でポリマーに見られる繊維状の組織を確認した(図9)。また、らせん構造が確認されたことから、**3**が直線的に配列した単純なポリマー構造では無いことがわかった。AFM像の断面の高さが分子の幅の倍以上あったことから**3**はらせん構造を形成しながら集合した超分子らせんナノ構造を形成していることが明らかとなった(図10)。

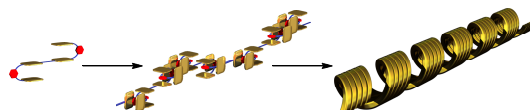


Figure 10. Schematic representation of the formation of supramolecular polymer and the helical morphology in its higher level of supramolecular organization.

4. 3 フラーレンをもつポリアセチレンの超

分子架橋¹⁰

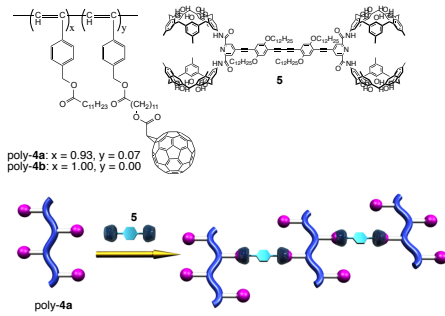


Figure 11. Polyacetylenes **4** and cross-linker **5**, and schematic representation of supramolecular cross-linking by molecular recognition.

カリックス[5]アレーンとフラーレンの包接を用いてフラーレンをもつポリマーを架橋することにより、ポリマーの物性を制御しようと考えた(図11)。フェニルアセチレン誘導体を用いた重合反応により、フラーレンを含む poly-**4a** ($M_n = 13000, M_w = 18000, M_w/M_n = 1.38$), フラーレンを含まない poly-**4b** ($M_n = 41000, M_w = 97000, M_w/M_n = 2.36$)を得た。

ホスト **5** の 420 nm の吸収波長を励起し、蛍光スペクトルの測定を行ったところ、464 nm に極大をもつ発光が観測された。**5** に **4a, 4b** をそれぞれ添加すると **5** の蛍光は減少した。Stern-volmer プロットによる解析より、**4a, 4b** の K_{SV} はそれぞれ $2.6 \times 10^6 M^{-1}, 3.4 \times 10^5 M^{-1}$ であった(図12)。**4a** の K_{SV} はフラーレンを含まないポリマー**4b** の K_{SV} より約8倍も増加していた。このことは **5** がフラーレンを包接したため、**5** の蛍光が効果的に消光されたためであると考えられる。

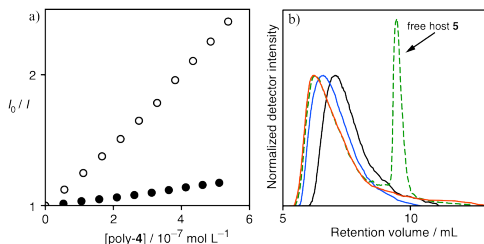


Figure 12. Stern-Volmer plots of **5** ($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) a) in the presence of poly-**4a** (open) and poly-**4b** (filled) in toluene at 293 K, and b) size exclusion chromatograms of poly-**4a** in the presence of **5** in toluene. The molar ratios of $[5]/[C_{60} \text{ unit}]$ are: 0.0 (black), 0.25 (blue), 0.5 (red), and 1.0 (green).

次に、ポリマー**4a** に **5** を加え、サイズ排除クロマトグラフィーの測定を行った(図12)。ポリマー**4a** の分子量 ($M_n = 13000, M_w = 18000, M_w/M_n = 1.4$) に比べ、**5** を添加したときの **4a** の分子量 ($M_n = 32000, M_w = 90000, M_w/M_n = 2.8$) は大きく増加した(図12)。また、過剰の **5** を添加しても増加した分子量が減少せず、遊離した **5** が架橋された **4a** とは別に流出したことから、**5** により形成された超分子架橋結合は非常に

安定であることがわかった。

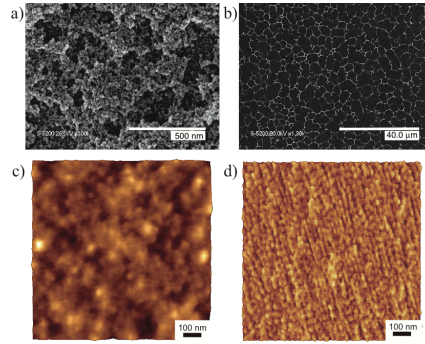


Figure 13. Field emission scanning electron microscope images of thin films on glass plates, prepared by casting benzene solutions of: (a) poly-**4a** ($6.93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), (b) poly-**4a** ($6.93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) with **5** ($9.7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). AFM images of assembled poly-**4a** on HOPG: (c) without **5**, (d) with **5** (left: height contrast; right: phase contrast).

また、走査型電子顕微鏡を用いてガラス表面上に調整したフィルムを観察した(図13a, b)。**4a** のみより調製したフィルムでは、凝集したモルフォロジーが観察された。これは、フラーレンの強い凝集力によると示唆される。**4a** とホスト **5** の混合溶液から調製したフィルムを観察すると、フラーレンの凝集は消失し、ネットワーク構造が観察された。これは、ホスト分子の包接によりポリマーのランダムな凝集がある程度規則的に配列したためではないかと考えている。そこで、分子レベルでの配列構造の変化がクロスリンクにより起こっているか調べるために原子間力顕微鏡をもちいて検討を行った。フラーレンをもつポリマー**4a** の溶液を HOPG の基盤上にキャストしものと、**5** と **4a** の混合溶液から調製したものを原子間力顕微鏡により観察した(図13c, d)。ポリマーのみではやはり凝集した像が観測されたのに対し、ホスト分子 **5** が存在するとポリマーが綺麗に配列していることがわかった。特に、位相像ではポリマーの配列構造が非常に精度良く観測され、その高さプロファイルから直径が 19nm 程度の非常に均一な組織が形成し、配列していることがわかった。ポリマーの直径が 2 から 3nm 程度であることから複数のポリマー鎖が交互に配列した図14のような構造をとっていると考えている。

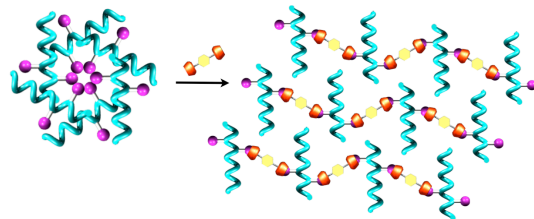


Figure 14. Schematic representation of the oriented nanostructure of poly-**4a**.

これらの研究を通して、非共有結合により重

合しているにもかかわらず、超分子ポリマーはポリマーとしての性質を有していることが明らかになった。特に、モノマー単位を合理的にデザインすることで、超分子ポリマーが形成するナノ構造も十分に制御可能であり、ナノ空間における分子配列制御の新たな手法となることが期待できる。

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 21 件)

1. Haino, Takeharu; Watanabe, Akihide; Hirao, Takehiro; Ikeda, Toshiaki, Supramolecular Polymerization Triggered by Molecular Recognition between Bisorphyrin and Trinitrofluorenone, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 51 巻, 2012, pp. 1473-1476
2. Aoki, Shin; Suzuki, Satoshi; Kitamura, Masanori; Haino, Takeharu; Shiro, Motoo; Zulkefeli, Mohd; Kimura, Eiichi, Molecular Recognition of Hydrocarbon Guests by a Supramolecular Capsule Formed by the 4:4 Self-Assembly of Tris(Zn²⁺-Cyclen) and Trithiocyanurate in Aqueous Solution, *Chemistry - An Asian Journal*, 査読有, 7 巻, 2012, Early View
3. 灰野岳晴, 分子認識により重合する超分子ポリマーの新展開, *高分子*, 査読有, 60 巻, 2011, pp. 437-440
4. Tanaka, Masahiro; Ikeda Toshiaki; Mack, John; Kobayashi, Nagao; Haino, Takeharu, Self-Assembly and Gelation Behavior of Tris(phenylisoxazolyl)benzenes, *Journal of Organic Chemistry*, 査読有, 76 巻, 2011, pp. 5082-5091
5. Kusaka, Ryoji; Kokubu, Satoshi; Inokuchi, Yoshiya; Haino, Takeharu; Ebata, Takayuki, Structure of host-guest complexes between dibenzo-18-crown-6 and water, ammonia, methanol, and acetylene: Evidence of molecular recognition on the complexation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 13 巻, 2011, pp. 6827-6836
6. Iwamoto, Takahiro; Watanabe, Yoshiki; Sadahiro, Tatsuya; Haino, Takeharu; Yamago, Shigeru, Size-Selective Encapsulation of C₆₀ by [10]Cycloparaphenylene: Formation of the Shortest Fullerene-Peapod, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 50 巻, 2011, pp. 8342-8344
7. Iwamoto, Hajime; Nishi, Saori; Haino, Takeharu, Highly shape-selective guest encapsulation in the precisely defined cavity of a calix[4]arene-capped metalloporphyrin, *Chemical Communications*, 査読有, 47 巻, 2011, pp. 12670-12672
8. Inokuchi, Yoshiya; Boyarkin, Oleg V.; Kusaka, Ryoji; Haino, Takeharu; Ebata, Takayuki; Rizzo, Thomas R, UV and IR Spectroscopic Studies of Cold Alkali Metal Ion-Crown Ether Complexes in the Gas Phase, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, 133 巻, 2011, pp. 12256-12263
9. Ikeda, Toshiaki; Watanabe, Akihide; Oshita, Tomoko; Haino, Takeharu, Electrochemically Switchable Supramolecular Complex between Bisorphyrin Cleft and Electron-Deficient Aromatic Guest, *Heteroatom Chemistry*, 査読有, 22 巻, 2011, pp. 590-593
10. Haino, Takeharu; Hirai, Eri; Fujiwara, Yoshihisa; Kashiwara, Kouki, Supramolecular Cross-Linking of [60]Fullerene-Tagged Polyphenyl-acetylene by the Host-Guest Interaction of Calix[5]arene and [60]Fullerene, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 49 巻, 2010, pp. 7899-7903
11. Iwamoto, Hajime; Yawata, Yukimi; Fukazawa, Yoshimasa; Haino, Takeharu, Highly Efficient Synthesis of [3]Rotaxane assisted by Preorganization of Pseudorotaxane using Bis(crown ether)s, *Supramolecular Chemistry, Special Issue*, 査読有, 22 巻, 2010, pp. 815-826
12. Kokubu, Satoshi; Kusaka, Ryoji; Inokuchi, Yoshiya; Haino, Takeharu; Ebata, Takayuki, Laser spectroscopic study on (dibenzo-24-crown-8-ether)-water and -methanol complexes in supersonic jets, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 12 巻, 2010, pp. 3559-3565
13. Ebata, Takayuki; Hontama, Naoya; Inokuchi, Yoshiya; Haino, Takeharu; Apra, Edoardo; Xantheas, Sotiris S, Encapsulation of Ar-n complexes by calix[4]arene: endo- vs. exo-complexes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 12 巻, 2010, pp. 4569-4579
14. Haino, Takeharu; Saito, Hiroshi, Photoresponsive Organogel Based on Supermolecular Assembly of Tris(phenylisoxazolyl)benzene, *Australian Journal of Chemistry*, 査読有, 63 巻, 2010, pp. 640-645
15. Iwamoto, Hajime; Yawata, Yukimi; Fukazawa, Yoshimasa; Haino, Takeharu, Tether-assisted Synthesis of [3]Rotaxane by Olefin Metathesis, *Chemistry Letters*,

査読有, 39 卷, 2010, pp.24-25

16. 池田俊明, 灰野岳晴, 重合構造をデザインする超分子ポリマー-夢ふくらむ次世代高分子材料, 化学, 査読有, 65 卷, 2010, pp.68-69

17. Iwamoto, Hajime; Niimi, Kahoru; Haino, Takeharu; Fukazawa Yoshimasa, Energetics of guest binding to calix[4]arene molecular containers, Tetrahedron, 査読有, 65 卷, 2009, pp.7259-7267

18. Haino, Takeharu; Fukuta, Katsunori; Iwamoto, Hajime; Iwata, Suehiro, Noncovalent Isotope Effect for Guest Encapsulation in Self-Assembled Molecular Capsule, Chemistry - A European Journal, 査読有, 15 卷, 2009, pp.13286-13290

19. Haino, Takeharu; Fujii, Takashi; Watanabe, Akihide; Takayanagi, Urara, Supramolecular polymer formed by reversible self-assembly of tetrakisporphyrin, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 査読有, 106 卷, 2009, pp.10477-10481

20. Haino, Takeharu; Saito, Hiroshi, A new organogelator based on 1,3,5-tris(phenylisoxazolyl) benzene, Synthetic Metals, 査読有, 159 卷, 2009, pp.821-826

21. Haino, Takeharu; Shio, Hidemi; Takano, Ryuji; Fukazawa Yoshimasa, Asymmetric induction of supramolecular helicity in calix[4]arene-based triple-stranded helicate, Chemical Communications, 査読有, 卷無し, 2009, pp.2481-2483

[学会発表] (計 64 件)

1. 灰野岳晴, Cross-linking of C₆₀-Tagged Polyphenylacetylene by Molecular Recognition, 243rd ACS National Meeting, 2012 年 3 月 25 日~29 日, San Diego, USA

2. 灰野岳晴, Supramolecular Polymer Formed via Molecular Recognition, 6th Japan-Taiwan Bilateral Symposium, 2011 年 8 月 17 日~20 日, 広島

3. 灰野岳晴, Supramolecular Cross-linking of C₆₀-grafted Polyphenylacetylene driven by Molecular Recognition, 219th ECS Meeting, 2011 年 5 月 1 日~6 日, Montreal, Canada

4. 灰野岳晴, Supramolecular polymerization driven by molecular recognition, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 15 日~20 日, Hawaii, USA

5. 灰野岳晴, Molecular-recognition-directed supramolecular polymerization,

6th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH-TECH POLYMER MATERIALS (HTPM-VI), 2010 年 11 月 7 日~11 日, Xiamen, China

6. 灰野岳晴, Supramolecular Assembly Driven by Molecular Recognition. The Sixth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-6), 2010 年 10 月 23 日~24 日, 兵庫

7. 灰野岳晴, Supramolecular Porphyrin Polymer Driven By Host-Guest Interaction, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), 2010 年 7 月 4 日~9 日, 京都

8. 灰野岳晴, Self-Assembly of Functionalized Porphyrin, IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-V) 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XIX) 3rd Symposium on Power Sources for Energy Storage and their Key Materials (PS-III), 2009 年 10 月 18 日~22 日, Shanghai, China

9. 灰野岳晴, Construction of Supramolecular Polymer via Noncovalent Forces, International Symposium on Chiral Compounds and Special Polymers (CCSP), 2009 年 7 月 10 日~16 日, Harbin, China
[図書] (計 4 件)

1. Haino, Takeharu; Ikeda, Toshiaki, Wiley-VCH, Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes, 2011, pp.173-198

2. Haino, Takeharu, Wiley-VCH, Fullerene-containing Supramolecular Polymers, Fullerene Polymers-Synthesis and Properties, 2009, pp.189-217

3. Haino, Takeharu; Iwamoto, Hajime, Thieme, Compounds with All-Carbon Functions : Aromatic Ring Assemblies, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Conjugated Polyenes, Science of Synthesis, Houbt-Wel Methods of Molecular Transformations, 2009, pp.1193-1266

4. Haino, Takeharu; Iwamoto, Hajime, シーエムシー出版, 超分子化学を基盤とするフラーレンポリマーの合成と機能制御, 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, 2009, pp.97-105

[その他]

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

灰野 岳晴 (HAINO TAKEHARU)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 : 80253053