

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655105

研究課題名(和文)自己修復性超分子機能性材料の開発

研究課題名(英文)Development of self-healing supramolecular functional polymer

研究代表者

灰野 岳晴(Haino, Takeharu)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80253053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：フラレンを主鎖に組み込んだ超分子フラレンポリマーとビスポルフィリンの分子認識を駆動力に重合する超分子ポルフィリンポリマーの合成を行った。今回、合成した超分子フラレンポリマーの固体状態の構造を原子間力顕微鏡により検討したところ、ポリマーの形成を示唆する層分離構造が観測された。また、分岐構造をもつ拡張型超分子フラレンポリマーネットワークの合成に成功した。このネットワークは一次元に成長したポリマーに比べ高い粘度応答やネットワークに特有の形態を与えた。また、ポルフィリンポリマーの溶液粘度は、非共有結合により生成する高分子にもかかわらず主鎖の絡み合いが起こっていることを示唆する結果を与えた。

研究成果の概要(英文)：In this research work, we have developed extended polymer networks based on non-covalent interactions. Fullerene-calix[5]arene and bisporphyrin-trinitrofluorenone complexes are good supramolecular motifs for constructing supramolecular polymers. Utilizing these supramolecular interactions produced supramolecular fullerene polymers and supramolecular porphyrin polymers.

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：非共有結合高分子 超分子ポリマー 分子認識 フラレン ポルフィリン

1. 研究開始当初の背景

近年、高分子化学の領域において超分子化学の概念が注目されており、この概念や手法を巧みに利用した新規機能性高分子材料の開発が盛んになっている。その中でも、“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。超分子ポリマーとは、単量体が分子間相互作用によって配列制御された重合体のことである。超分子ポリマーはそ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、1990年代初頭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。

特に、光電気化学的性質に興味を持たれるフラーレンやポルフィリンを基盤とした超分子ポリマーの研究は、我々が先導してきた。しかし、非共有結合を利用するこれらのポリマー材料はナノレベルで高度に制御された分子配列空間を提供する、一方で非共有結合をポリマーの結合として利用していることから材料としての可能性に疑問が持たれていた。そこで、これらの超分子ポリマーの高分子材料としての利用に道を開くため、新たな超分子ポリマーを開発することにした。

2. 研究の目的

先に開発した超分子ポリマーは残念ながら自立膜を形成するために十分な高い重合度を得るに至らなかった。そこで、超分子ポリマーの高次化により非共有結合を基盤としたネットワーク型超分子ポリマー構造を設計する。超分子ポリマーを形成するモノマーのゲスト包接部位を従来の二カ所から三、四カ所に拡張することで高次空間に広がった超分子ポリマーを構築することができる。この様にして形成されるポリマーは多点分子間相互作用が協同的に働くことで、一次元ポリマーに比べポリマー形成に寄与する結合が大きく安定化される。従って、高次に拡張された超分子ポリマー構造は、安定な自立膜を形成すると期待できる。この様にして大きく拡張された超分子ポリマーはそれぞれの結合が可逆的であるため、いったん結合の切断が起こっても容易に再結合ができるため、自己修復機能が期待される。

3. 研究の方法

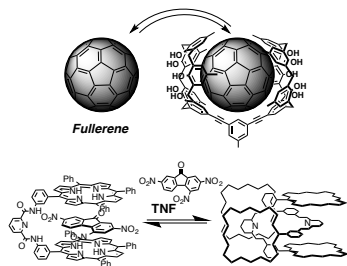


Figure 1. Supramolecular complexes.
我々はダブルカリックス[5]アレーンがフラーレン類を、ビスポルフィリンが TNF を

π 相互作用や電荷移動相互作用により強く包接することを明らかにしてきた。これらの相互作用は 6-8kcal/mol 程度の比較的強い相互作用であった。まず、これらの相互作用を利用して自立膜やゲルを与える超分子ポリマー材料の開発を計画する。

4. 研究成果

フラーレンを主鎖にもつ超分子ポリマー

フラーレンの直接重合により得られるポリマーは炭素材料として注目され、1990年代にその合成が試みられた。しかし、フラーレンは対称性が高いため、重合反応の選択性を制御することが難しく、構造制御されたフラーレンポリマーの合成は不可能とも思われた。ところが、超分子化学がフラーレンポリマーの合成に新たな道を開いた。

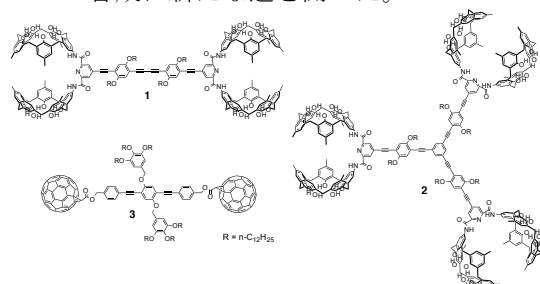


Figure 2. Hosts 1 and 2, and dumbbell-shaped fullerene 3.

本研究では、3 とホスト分子 1 と 2 の構造が超分子ポリマーの構造や性質に与える効果に着目し、多次元に拡張された超分子フラーレンポリマーの合成について検討した。まず、溶液中の会合体の大きさを見積もるため、拡散係数を測定した。1, 2, 3 のみでは拡散係数は濃度に依存せず一定の値が得られた。ところが、1 と 3, 2 と 3 を混合した溶液の濃度を濃くしていくと、拡散係数が大きく減衰した。得られた拡散係数から、1 と 3 で 83 分子、2 と 3 で 151 分子程度が会合していることがわかった。

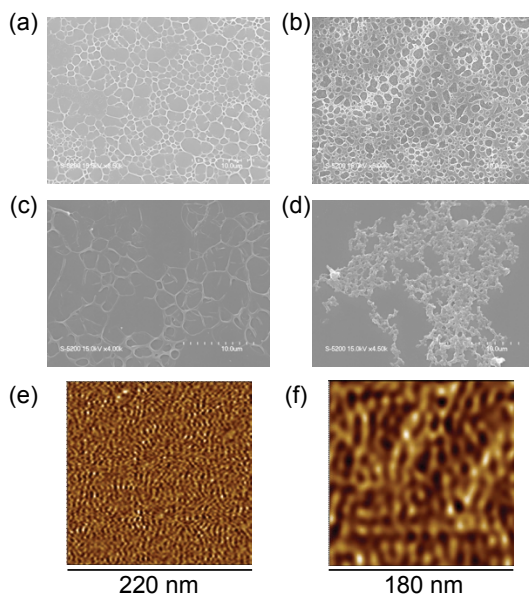


Figure 3. Scanning electron microscopic images of cast-films prepared from: (a) a 1:1 mixture of 1 and 3, (b) a 2:3 mixture of 2 and 3, (c) a 2:1

mixture of **2** and **3**, and (d) a 2:5 mixture of **2** and **3**. Atomic force microscopic images of spin-coated films of (e) a 1:1 mixture of **1** and **3**, (f) a 2:3 mixture of **2** and **3**.

次に、これらの超分子ポリマーの固体状態について調べるため、走査型電子顕微鏡 (SEM) による直接観察をおこなった。**1** と **3** の混合溶液からファイバー状の構造が生成した。(図 3a)。一方、**2** と **3** の混合溶液からは、フィルム状の組織が観測された(図 3b)。これらの SEM 像から、ホスト分子 **1** と **2** の構造の違いが、超分子ポリマーの構造に影響を与えていることが分かる。一方、**2** と **3** の混合比を 2:1 にすると、ファイバー状の組織が観測された(図 3c)。これは、**2** の三つの包接部位のうち二つが **3** と逐次会合することで、一次元的にポリマーが成長していることを示唆している。また、**2** と **3** の混合比を 2:5 にすると、全ての包接部位にフラーレンが包接されるため、ポリマー構造は完全に崩壊する。実際、過剰のフラーレンが凝集したと思われる像が観測された(図 3d)。以上のことは、フラーレンとカリックス[5]アレーンの包接がポリマー形成を駆動していることを示している。これらの組織について、さらに詳しく調べるために原子間力顕微鏡 (AFM) による測定をおこなった。**1** と **3** の混合物においては、約 5nm の間隔でポリマー主鎖が観測された(図 3e)。これはアルキル鎖とポリマー主鎖が層分離構造を形成しており、ナノレベルで高度に組織化された構造が形成されていることを示している。**2** と **3** を混合した場合は、平均 14nm の空孔をもった周期的な構造が観測された(図 3f)。**2** と **3** が六分子ずつ会合することでできる大環状構造の直径と観測された空孔の直径が良く一致することから、**2** と **3** がハニカム様の構造を形成していると考えている。

ポルフィリン超分子ポリマー

ポルフィリンを高度に集積させた超分子ポリマーは、光捕集などの特異な光機能を示すため、近年注目を集めている。配位結合はポルフィリン超分子ポリマーの合成に有効な手段である。一方で、電荷移動相互作用などの非共有結合によりポルフィリンを重合した例は殆ど無い。

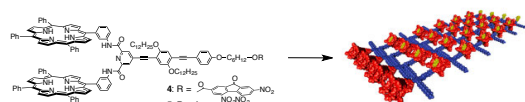


Figure 4. Schematic representation of supramolecular polymerization of heteroditopic monomer **4** and its acetyl analogue **5**.

当研究室では二つのポルフィリンをピリジンジカルボキシアミドで架橋したビスポルフィリンクレフトが溶液中でトリニトロフルオレノン (TNF) などの電子不足芳香族ゲスト分子と電荷移動相互作用により包接錯体を形成することを見いだしている。そこで、我々はビスポルフィリンクレフトの特異な

包接構造を利用した超分子ポリマーの構築を計画した。新たに設計した **4** は一つの分子の中にビスポルフィリンクレフト部位とトリニトロフルオレノン部位を有しているため、連続的なホスト・ゲスト相互作用によりポリマー形成が期待できる。

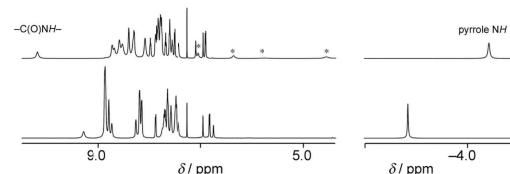


Figure 5. ^1H NMR spectra of (a) monomer **4** ($5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) and (b) **5** ($5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) at 296 K in chloroform- d_1 . The asterisks denote the aromatic protons of the TNF moiety.

単量体 **4** の溶液中の会合挙動を ^1H NMR スペクトルを用いて調べた。**4** のポルフィリンの NH シグナルが会合体を形成しないビスポルフィリンに比べ 1.6 ppm 高磁場にシフトしていた。この高磁場シフトは 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ので、**4** 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。また、**4** のポルフィリンの Q 帯に帰属される四つの吸収バンドは濃度の増加に対して等吸収点を与える変化を示した。この吸収変化を基に **4** の会合定数を求めたところ、 $K_e = 4.2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ と非常に大きかったことから、溶液中でのポリマーの形成が示唆された。

4 の会合体の大きさを調べるため、NMR を用いて拡散係数を求めた。**4** の末端 TNF 基をアセチル基で置換した類縁体 **5** は濃度に対して拡散係数が変化しなかった。ところが、**4** の拡散係数は濃度が上昇するにつれ大きく減少した (図 6)。単純な球体近似を用いて重合度を計算したところ約 600 量体程度の大きな会合体が生成していることがわかった。

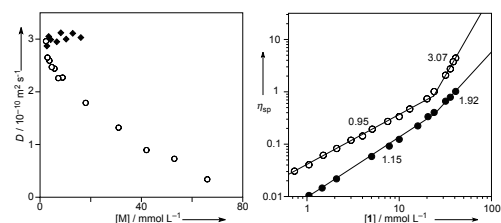


Figure 6. (left) Diffusion coefficient (D) of **4** (open circle) and **5** (filled square) at 298 K in chloroform- d_1 . (right) Specific viscosity of **4** in chloroform (open circles) and toluene (filled circles) at 293 K. The values denote the slopes.

また、**4** の比粘度も濃度に対して非線形の応答を示した。図 6 の対数プロットから CPC (23.7 mmol L^{-1}) 以上の準希薄溶液では、明らかに超分子ポリマーが生成していることがわかった。特に、プロットの傾きが準希薄溶液領域で 3.07 であったことから、非共有結合でつながった高分子鎖が複雑に絡み合っていることを示している。

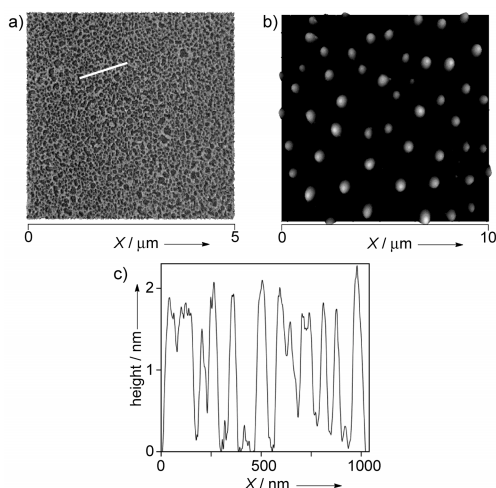


Figure 7. AFM images of the drop-cast films: (a) of the solution of **4** ($5.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); and (b) of the solution of **5** ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), and (c) the height profile of the white line in the image (a).

固体状態でのモルフォロジーをAFMにより調べたところ、ポリマーに特有のネットワーク構造が確認された (Fig. 7a)。一方、類縁体 **5** より調整したフィルムは、凝集像を与えるのみであった (Fig. 7b)。このことから、**4** の連続的な head-to-tail 型ホスト・ゲスト相互作用により超分子ポリマーが形成されていることが明らかになった。また、AFM 像の断面の高さが 2nm 程度の非常に均一なものであった。この高さはテトラフェニルポルフィリン構造の幅にほぼ一致することから、ポルフィリンが縦に並んで配向した超分子ポリマーを生成していると考えている。

以上のように、本研究課題では、拡張型超分子ポリマーネットワークの構造解析と物性評価を行った。現在の所、自己修復に利用できるほどの自立性のある膜の合成には成功していないが、かなり粘性の高い性質を示す超分子ポリマーも見つかっている。近い将来に目的の機能を示す超分子材料を見いだしたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 25 件)

1. R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, T. Haino, White-Light-Emitting Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 53, 2014, pp5619–5623, 査読有
2. T. Haino, Y. Ueda, T. Hirao, T. Ikeda, M. Tanaka, Self-assembly of Oligo(phenylisoxazoly)benzenes Induced by Multiple Dipole-Dipole Interactions, *Chemistry Letters*, Vol. 43, 2014, pp414–416, 査読有
3. H. Sogawa, M. Shiotsuki, T. Hirao, T. Haino, F. Sanda, Synthesis of Optically Active Poly(m-phenyleneethynylene-aryleneethynylene)s Bearing Hydroxy Groups and Examination of the Higher Order Structures, *Macromolecules*, Vol. 46, 2013, pp8161-8170, 査

読有

4. R. Sekiya, Y. Yamasaki, S. Katayama, H. Shio, T. Haino, Head-to-tail polymeric columnar structure of calix[4]arene possessing catechol arms in the solid state, *CrystEngComm*, Vol. 15, 2013, pp8404-8407, 査読有
5. T. Iwamoto, Y. Watanabe, H. Takaya, T. Haino, N. Yasuda, S. Yamago, Size- and Orientation-Selective Encapsulation of C70 by Cycloparaphenylenes, *Chemistry – A European Journal*, Vol. 19, 2013, pp14061-14068, 査読有
6. H. Iwamoto, W. Takizawa, K. Itoh, T. Hagiwara, E. Tayama, E. Hasegawa, T. Haino, Selective Synthesis of [2]- and [3]Catenane Tuned by Ring Size and Concentration, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 78, 2013, pp5205-5217, 査読有
7. T. Haino, Y. Hirai, T. Ikeda, H. Saito, Photoresponsive Two-Component Organogelators based on Trisphenylisoxazolybenzene, *Organic & Biomolecular Chemistry*, Vol. 11, 2013, pp4164 - 4170, 査読有
8. T. Haino, Supramolecular Polymerization of Rim-to-Rim Connected Bisresorcinarene, *高分子 Hot Topics*, Vol. 62, 2013, pp661, 査読有
9. T. Haino, Supramolecular Chemistry: From Host-guest Complexes to Supramolecular Polymers, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, Vol. 71, 2013, pp1172-1181, 査読有
10. T. Haino, 超分子化学を用いる分子配列構造の制御, *Organo Metallic NEWS*, 2013, pp54-60, 査読有
11. T. Haino, Molecular-recognition-directed formation of supramolecular polymers, *Polymer Journal*, Vol. 45, 2013, pp363-383, 査読有
12. 池田俊明, 灰野岳晴, スライドするグラフト多重合体—超分子ポリマーの新展開, *化学*, Vol. 67, 2012, pp64-65, 査読有
13. H. Yamada, T. Ikeda, T. Mizuta, T. Haino, Modified Synthesis and Supramolecular Polymerization of Rim-to-Rim Connected Bisresorcinarenes, *Organic Letters*, Vol. 14, 2012, pp4510-4513, 査読有
14. R. Kusaka, Y. Inokuchi, T. Haino, T. Ebata, Structures of (3n-Crown-n)-Phenol (n=4, 5, 6, 8) Host-Guest Complexes: Formation of a Uniquely Stable Complex for n=6 via Collective Intermolecular Interaction, *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 3, 2012, pp1414-1420, 査読有
15. Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, R. Kusaka, T. Haino, T. Ebata, T. R. Rizzo, Ion Selectivity of Crown Ethers Investigated by UV and IR Spectroscopy in a Cold Ion Trap, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 116, 2012, pp4057-4068, 査読有
16. T. Ikeda, T. Masuda, T. Hirao, J. Yuasa, H. Tsumatori, T. Kawai, T. Haino, Circular

dichroism and circularly polarized luminescence triggered by self-assembly of tris(phenylisoxazolyl) benzenes possessing a perylenebisimide moiety, *Chemical Communications*, Vol. 48, 2012, pp6025-6027

17. T. Haino, A. Watanabe, T. Hirao, T. Ikeda, Supramolecular Polymerization Triggered by Molecular Recognition between Bisporphyrin and Trinitrofluorenone, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 51, 2012, pp1473-1476, 査読有

18. S. Aoki, S. Suzuki, M. Kitamura, T. Haino, M. Shiro, M. Zulkefeli, E. Kimura, 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*, Vol. 7, 2012, pp944-956, 査読有

19. 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*, Vol. 60, 2011, pp437-440, 査読有

20. M. Tanaka, T. Ikeda, J. Mack, N. Kobayashi, T. Haino, Self-Assembly and Gelation Behavior of Tris(phenylisoxazolyl)benzenes, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 76, 2011, pp5082-5091, 査読有

21. R. Kusaka, S. Kokubu, Y. Inokuchi, T. Haino, T. Ebata, 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*, Vol. 13, 2011, pp6827-6836, 査読有

22. T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, Size-Selective Encapsulation of C₆₀ by [10]Cycloparaphenylene: Formation of the Shortest Fullerene-Peapod, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, 2011, pp8342-8344, 査読有

23. H. Iwamoto, S. Nishi, T. Haino, Highly shape-selective guest encapsulation in the precisely defined cavity of a calix[4]arene-capped metalloporphyrin, *Chemical Communications*, Vol. 47, 2011, pp12670-12672

24. Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, R. Kusaka, T. Haino, T. Ebata, T. R. Rizzo, UV and IR Spectroscopic Studies of Cold Alkali Metal Ion-Crown Ether Complexes in the Gas Phase, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, 2011, pp12256-12263, 査読有

25. T. Ikeda, A. Watanabe, T. Oshita, T. Haino, Electrochemically switchable supramolecular complex between bisporphyrin cleft and electron-deficient aromatic guest, *Heteroatom Chemistry*, Vol. 22, 2011, pp590-593, 査読有

[学会発表] (計 92 件)

1. Takayama, M., T. Ikeda T. Haino, Helical

self-assembly of platinum(II) complexes possessing phenylisoxazolylbenzene units. The 10th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2013/12/14-15, Hiroshima.

2. Tsunoda, Y., R. Sekiya T. Haino, Synthesis of Supramolecular Graft Copolymer via Specific Guest Encapsulation by Coordination Capsule. The 10th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2013/12/14-15, Hiroshima.

3. T. Haino, Supramolecular Polymerization via Self-assembly of Functional Molecules. 3rd Annual World Congress of Nano Science & Technology 2013, 2013/9/26-28, Xi'an, China.

4. 灰野岳晴, 増田哲也, 高山みどり, 平尾岳大 池田俊明, 光機能性部位を導入したとリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンのらせん集積とキロプティカル特性. 第 62 回高分子討論会, 2013/9/11-13, 金沢.

5. Hirao, T., K. Sakamoto, Y. Matsumoto, T. Ikeda T. Haino, Supramolecular Polymer Formed by Molecular Association of Calix[5]arene-Based Homoditopic Host and Dumbbell-Fullerene. 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2013/7/28-8/2, Taipei.

6. T. Haino, Molecular Recognition-Directed Supramolecular Polymerization of Functional Molecules. Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2013, 2013/6/24-28, Jeju, Korea.

7. T. Ikeda, T. Masuda, M. Takayama, T. Haino, Circularly Polarized Luminescent Helical Self-assemblies of Tris(phenylisoxazolyl)benzenes. 第 62 高分子学会年次大会, 2013/5/29-31, 京都.

8. T. Haino, Supramolecular Porphyrin Polymerization Through Charge-Transfer Host-Guest Interaction. 223rd ECS Meeting, 2013/5/12-16, Toronto, ON, Canada.

9. T. Haino, Supramolecular Fullerene Polymers Formed by Host-Guest Complexation between Calix[5]arene and C₆₀. 223rd ECS Meeting, 2013/5/12-16, Toronto, ON, Canada.

10. M. Takayama, T. Ikeda, T. Haino, Helical self-assembly of platinum(II) complexes possessing bis(phenylisoxazolyl)benzenes. The 9th Nano Bio Info Chemistry Symposium and The 6th Japanese-Russian Seminar, 2012/12/8-9, Hiroshima.

11. H. Yamada, T. Ikeda, T. Mizuta, T. Haino, Synthesis and Supramolecular Polymerization of Rim-to-Rim Connected Biscalix[4]resorcinarene Bridged by Alkyl Chains. The 9th Nano Bio Info Chemistry Symposium and The 6th Japanese-Russian Seminar, 2012/12/8-9, Hiroshima.

12. 灰野岳晴, 多様な分子間相互作用が織りなす超分子構造と革新的機能. 近畿化学協会有機金属部会「第3回例会」, 2012/10/26, 広島大学.

13. T. Haino, Supramolecular Assembly of

Trisphenylisoxazolyl benzene. 7th Japan-Taiwan Bilateral Symposium, 2012/10/22-23, Hsinchu, Taiwan.

14. T. Haino, Supramolecular Polymerization driven by Unique Host-Guest Interaction. Japan-India Bilateral Seminar on Supramolecular Nanomaterials for Energy Innovation, 2012/10/15-16, Takamatsu, Kagawa.

15. 灰野岳晴, 増田哲也, 平尾岳大, 池田俊明, 湯浅順平, 妻鳥紘之 河. 壯, ペリレンビスイミドを導入したトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンのらせん集積とキロプティカル物性. 第61回高分子討論会 特定テーマ S4 キラル高分子・超分子の合成と機能, 2012/9/19-21, 名古屋工業大学.

16. 灰野岳晴, 平尾岳大, 平井恵梨 池田俊明, カリックス[5]アレーンとフラレーンのホスト-ゲスト相互作用を基盤とした超分子ポリマー. 第61回高分子討論 特定テーマ S13 特異形態を持つ高分子組織化材料の創製と機能, 2012/9/19-21, 名古屋工業大学.

17. T. Haino, Polymeric Porphyrin Assemblies Driven by Molecular Recognition. 221st ECS Meeting, 2012/5/6-10, Seattle, WA, USA.

18. T. Haino, E. Hirai, Y. Fujiwara K. Kashihara, Cross-linking of C₆₀-Tagged Polyphenylacetylene by Molecular Recognition 243rd ACS National Meeting, 2012/3/25-29, San Diego, CA, USA.

19. Y. Hirai, T. Ikeda, T. Haino, Photochromic Organogel Formed by Molecular Association of Tris(phenylisoxazolyl)benzene and Bis(pyridylethynyl)benzene. Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2011/12/10-11, Hiroshima University.

20. T. Hirao, T. Ikeda, T. Haino, Supramolecular fullerene networks driven by molecular recognition of calix[5]arene and C₆₀. Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2011/12/10-11, Hiroshima University.

21. T. Ikeda, T. Masuda, T. Haino, Self-assembly and chiroptical properties of chiral tris(phenylisoxazolyl)benzene possessing perylenebisimide. Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2011/12/10-11, Hiroshima University.

22. Y. Ueda, T. Ikeda, T. Haino, Self-assembly of extended π -conjugated molecule based on phenylisoxazoles. Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2011/12/10-11, Hiroshima University.

23. 灰野岳晴, 分子認識により自己集合する超分子ポリマー. 第12回リングチューブ超分子研究会, 2011/11/1-2, 大阪.

24. 灰野岳晴, 藤井隆吏, 渡邊亮英, 高. 麗, 平尾岳大, 金城可愛志 池田俊明, クレフト型ビスポルフィリンの分子認識により形成される超分子ポリマー. 第60回高分子討論会 特定テーマ S4 キラル高分子・超分子, 2011/9/28-30, 岡山大学.

25. T. Haino, Supramolecular Polymer Formed via Molecular Recognition. 6th Japan-Taiwan Bilateral Symposium, 2011/8/18-19, Higashi-Hiroshima, Japan.

26. T. Haino, Supramolecular Cross-linking of C₆₀-grafted Polyphenylacetylene driven by Molecular Recognition. 219th ECS Meeting, 2011/5/1-6, Montreal, QC, Canada.

27. T. Haino, 金属配位により自己集合する超分子ホストの分子認識. 第4回中国四国地区錯体化学研究会, 2011/4/23, 東広島.

[図書] (計 1 件)

T. Haino, T. Ikeda, In *Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Martín, N., Nierengarten, J.-F., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: グラフェン構造体

発明者: 灰野岳晴, 関谷亮

権利者: 灰野岳晴, 関谷亮

種類: 特許

番号: 特願 2013-263218

出願年月日: 2013年12月20日

国内外の別: 国内

[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