

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350060

研究課題名(和文)特異的分子認識により配列制御された超分子ブロック共重合体の創製

研究課題名(英文)Development of Supramolecular Block Copolymers via Unique Molecular Recognition

## 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) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：共重合体には、ランダム共重合体や交互共重合体、ブロック共重合体などの多様な構造様式があり、共重合体の物性制御の観点から、これらの精密構造制御が盛んに研究されてきた。近年では、既存の共重合法以外に超分子化学を利用した新たな方法論の開発が行われている。そこで、我々は、共重合体の構造制御に特異な分子認識構造を利用した重合反応を開発することで、これまで合成が難しいとされてきた重合構造の精密制御が達成できると考えた。本研究計画では、複数のモノマーよりなる交互共重合体やネットワーク共重合体の精密構造制御を目的として、超分子化学を利用した新たな共重合体の合成手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：We developed a methodology that employed our unique host-guest motifs to achieve supramolecular block polymeric assemblies with a high degree of organization. The calix[5]arene-fullerene "ball-and-socket" interaction and molecular associations of bisresorcinarenes were demonstrated to be key intermolecular connections that facilitated supramolecular block copolymerization of monomeric building blocks. We also synthesized white-light-emitting graphene quantum dots via the peripheral functionalization as a new carbon-based functional material.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子化学 分子認識 高分子化学

1. 研究開始当初の背景

複数のモノマーの重合より得られる共重合体の物性は、重合に用いるモノマーの種類や組成だけでなく、その配列構造に大きく影響を受ける。従って、共重合体の配列構造制御はポリマーの物性を自在に制御するための有効な手段である。共重合体には、ランダム共重合体や交互共重合体、ブロック共重合体などの多様な構造様式があり、共重合体の物性制御の観点から、これらの精密構造制御が盛んに研究されてきた。近年では、既存の共重合法以外に超分子化学を利用した新たな方法論の開発が行われている。

2. 研究の目的

そこで、我々は、共重合体の構造制御に特異な分子認識構造を利用した重合反応を開発することで、これまで合成が難しいとされてきた重合構造の精密制御が達成できると考えた。本研究計画では、複数のモノマーよりなる交互共重合体やネットワーク共重合体の精密構造制御を目的として、超分子化学を利用した新たな共重合体の合成手法を開発する。

3. 研究の方法

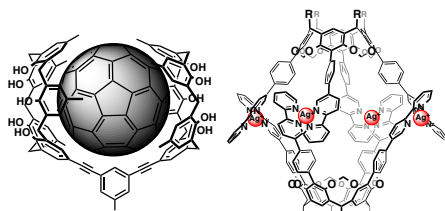


Figure 1. Supramolecular complexes.

我々はこれまで数多くの超分子構造を開発してきた。特に、分子構造の大きなフラーレンやポルフィリン、カリックスアレーン、レゾルシンアレーンを利用した包接構造は新規性を高く評価されてきた。中でも、Fig. 1に示したダブルカリックス[5]アレーンとフラーレン類の包接錯体やレゾルシンアレーンの二量体は、興味深い包接挙動を示すことから、多くの注目を集めている。そこで、これらの超分子構造を利用した新たな超分子ブロック共重合体の開発を行うことにした。また、新規炭素ブロック材料の開発にも成功したので、合わせて報告する。

4. 研究成果

1) フラーレンを主鎖にもつ交互共重合ポリマーおよびネットワークポリマーの開発

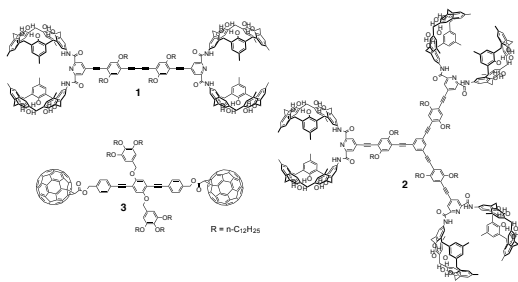


Figure 2. Hosts **1** and **2**, and dumbbell-shaped fullerene **3**.

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。

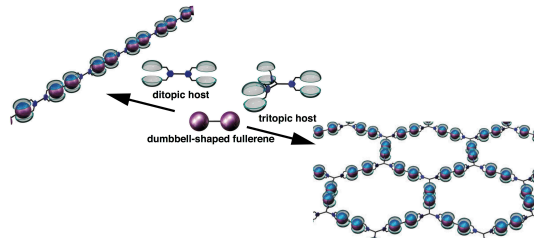


Figure 3. Schematic illustration of the formation of supramolecular fullerene polymers.

今回、我々の開発したビスカリックス[5]アレーン骨格とフラーレンの相互作用を利用して超分子フラーレン共重合体の合成を試みた。ジトピックなホスト分子 **1** とトリトピックなホスト分子 **2**、ダンベルフラーレン **3** を合成した (Fig. 2)。ホスト **1** や **2** とダンベルフラーレン **3** の会合により、直線型やネットワーク型の交互フラーレン共重合体の構築に成功した (Fig. 3)。

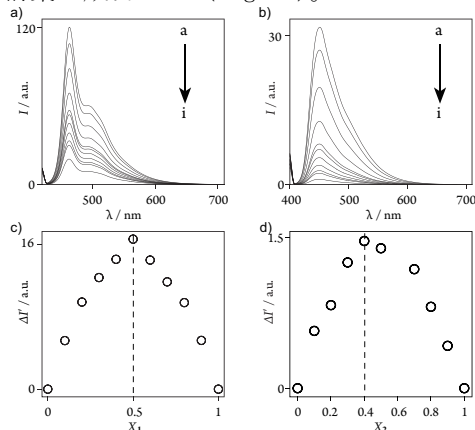
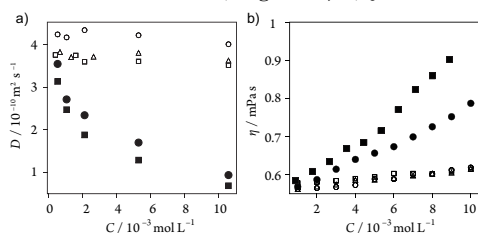


Figure 4. Fluorescence changes in (a) **1** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ,  $\lambda_{ex} = 420$  nm) and (b) **2** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ,  $\lambda_{ex} = 400$  nm) in the presence of **3** (a-i: 0.0, 0.2, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0, 3.6,  $6.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ) at 298 K in toluene. Job plots for (c) **1** with **3** ( $[1] + [3] = 2.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ) and (d) **2** with **3** ( $[2] + [3] = 2.0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ).  $X_1$  and  $X_2$  indicate the molar fractions of **1** and **2**, respectively.  $\Delta I'$  indicates  $|I - I_0 X|$ .

ホスト分子 **1** と **2** の共役したリンカー部位は強い発光を示す。フラーレンは良いエネルギー受容体として知られているので、会合に伴う蛍光の消光を手がかりに溶液中の会合挙動を調べた。**1** と **2** はそれぞれ 451 nm と 464 nm にリンカー部位の  $\pi-\pi^*$  遷移に帰属される強い蛍光を示した (Fig. 4a, b)。これらの蛍光はダンベルフラーレン **3** を添加していくと、徐々に減少した。また、**2** の消光は **1** に比べ明らかに顕著であった。さらに、**1** と **3** のジョブプロットは **1** のモル分率が 0.5 の時に頂点を与え、**2** と **3** は

2 のモル分率が 0.4 の時に頂点を与えたことから、1 と 3 は 1:1 で会合体を形成しており、2 と 3 は 2:3 で会合体を形成していることがわかった (Fig. 4c, d)。



**Figure 5.** (a) Diffusion coefficients ( $D$ ) and (b) viscosities ( $\eta$ ) of **1** (open circle), **2** (open square), **3** (open triangle), **1** with one equivalent of **3** (filled circle), and **2** with 1.5 equivalents of **3** (filled square) at 297 K in chloroform.

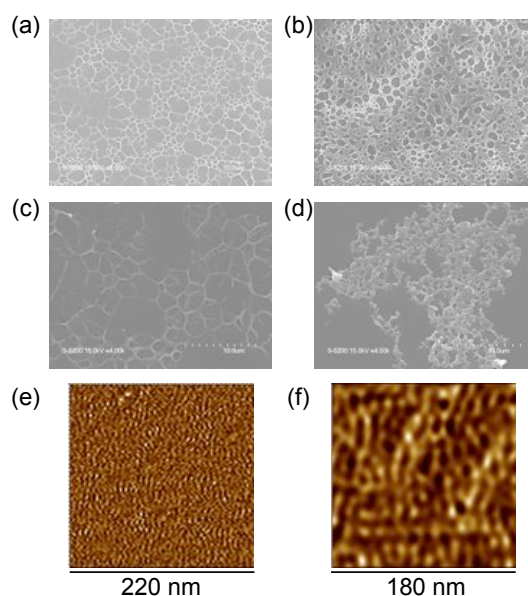
次に、1 と 3、2 と 3 より形成する重合体の大きさを見積もるため、拡散係数を測定した (Fig. 5a)。1、2、3 の拡散係数は濃度に依存しなかった。ところが、1 と 3、2 と 3 を混合した溶液を濃くしていくと、拡散係数が大きく減衰した。得られた拡散係数から、1 と 3 で 83 分子、2 と 3 で 151 分子程度が会合していることがわかった。

重合構造の生成は粘度測定により、確認された (Fig. 5b)。1 や 2、3 をクロロホルムに溶解した溶液の粘度は濃度を濃くしても大きな変化を示さなかった。ところが、1 と 3 の混合溶液の粘度は濃度の上昇に伴い大きく増加した。2 と 3 の混合溶液の粘度は 1 と 3 の混合溶液に比べ非常に大きく増加した。これらのことは、1 と 3 および 2 と 3 から生じた会合体が十分に大きく成長していることを示しており、溶液中で既存の高分子のように振る舞っていると考えている。また、2 と 3 の混合溶液の粘度は特に顕著に増加しており、高次に拡張したポリマーネットワークの生成が示唆される。

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 (Fig. 6a)。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 (Fig. 6b)。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 (Fig. 6c)。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レンが包接されるため、ポリマー構造は完全に崩壊した。実際、過剰のフラレンが凝集したと思われる像が観測された (Fig. 6d)。以上のことは、フラレンとカリックス [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

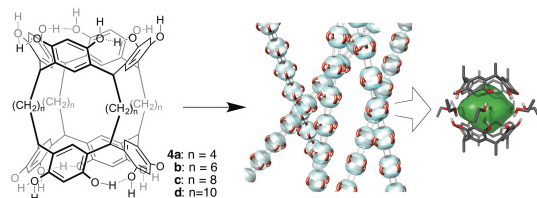
るために原子間力顕微鏡 (AFM) による測定をおこなった。1 と 3 の混合物においては、約 5nm の間隔でポリマー主鎖が観測された (Fig. 6e)。これはアルキル鎖とポリマー主鎖が層分離構造を形成しており、ナノレベルで高度に組織化された構造が形成されていることを示している。2 と 3 を混合した場合は、平均 14nm の空孔をもった周期的な構造が観測された (Fig. 6f)。2 と 3 が六分子会合することでできる大環状構造の直径と観測された空孔の直径が良く一致することから、2 と 3 がハニカム様の構造を形成していると考えている。

以上のようにフラレンとカリックス [5] アレーンの分子認識を駆動力に重合するフラレン超分子共重合体の合成に成功した。



**Figure 6.** 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**.

## 2) ビスレゾルシニアレーンの超分子重合体



**Figure 7.** Schematic representation of supramolecular polymerization of bisresorcinarene **4a-d**.

レゾルシニアレーンはフェノール性水酸基と四分子のアルコールの水素結合により二量化し、トルエンなどの比較的小さなゲスト分子を包接する。また、この超分子二量体はゲスト分子の包接により大きく安定化されることが知られている。そこで、レゾルシニアレーンを二分子連結したビスレゾルシ

ンアレーン **4a-d** を設計した (Fig. 7)。 **4a-d** はゲスト分子を包接しながら共重合し、超分子共重合ポリマーを形成すると考えられる。

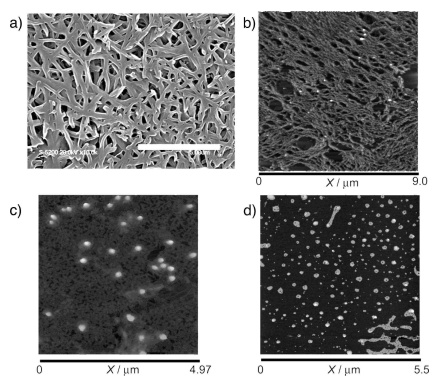
四つのアルキル鎖で架橋されたビスレゾルシンアレーン **4a-d** の効率的合成法は報告例がなかったので、今回新たに開発した (Table 1)。分子内アルドール反応を避けるために両端をアセタールで保護した **6a-d** とレゾルシノール **5** の酸触媒による環化反応は、期待通りスムーズに進行し、目的の **4a-d** を比較的良好的な収率で得ることができた。 **4a-d** の収率は **6a-d** のアルキル鎖長に依存し、鎖長が長い **6d** と **5** の反応収率が最も低かった。

**Table 1.** Acid-catalyzed condensations of bisresorcinarenes.

entry	R-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -R	Product	% yields
1	<b>6a</b>	<b>4a</b>	45
2	<b>6b</b>	<b>4b</b>	62
3	<b>6c</b>	<b>4c</b>	57
4	<b>6d</b>	<b>4d</b>	33

次に合成した **4a-d** の超分子重合について検討した。 **4a-d** をエタノールに溶解し、トルエンを添加すると、超分子ポリマーの形成を示唆するネットワークが確認された (Fig. 8a, b)。 AFM 像からファイバーの直径は 12nm 程度であることがわかった。四分子のアルキルと形成するレゾルシンアレーン水素結合二量体の直径が 1.6 nm 程度であることを考えれば、生じたポリマーは複数のポリマー鎖がバンドルした構造であることがわかった。次に、添加したトルエンの効果を調べるため、トルエンを添加しないでファイバーの形成を試みた。しかし、明確なファイバー状の組織は観測されなかった (Fig. 8c)。トルエンがレゾルシンアレーン二量体の有効なゲストであることは知られているので、トルエンがゲスト分子として二分子のレゾルシンアレーンにより形成される空孔に包接されることで、重合構造を大きく安定化していることが示唆された。次に、水素結合を切断すると考えられる DMF を添加すると、超分子ポリマーは完全に崩壊した (Fig. 8d)。 **4a-d** の重合により生じる超分子ポリマーの主鎖が、水素結合により安定化を受けていることを考慮すれば、水素結合を阻害する DMF の添加がポリマー構造を破壊したことは容易に理解できる。

以上のように、ビスレゾルシンアレーンと四分子のアルコールとゲスト分子の包接により生成するマルチブロック超分子共重合体の合成に成功した。

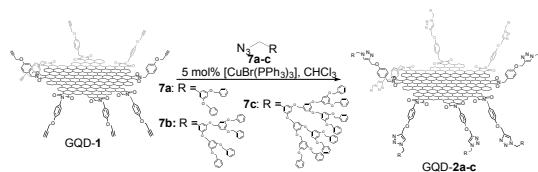


**Figure 8.** (a) SEM and (b)–(e) AFM images of cast films prepared from ethanol solutions of **4** with (a)–(b) toluene, (c) no co-solvent, and (d) DMF. The white scale bar in (a) denotes 5 μm.

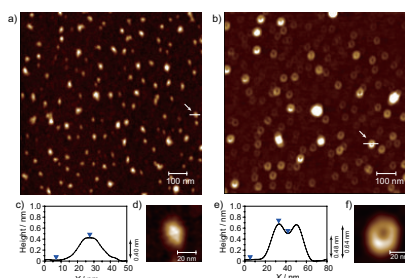
### 3) 白色発光グラフェン量子ドットの開発

グラフェンは新たな炭素材料として近年非常に多くの注目を集めている。我々は、酸化分解により得られるグラフェンの周辺部に官能基修飾することで、有機溶媒に可溶性なグラフェン量子ドットを合成した。グラフェン量子ドットの構造と光物性について報告する。

グラファイトの酸化分解により合成される水溶性グラフェンはグラフェンの周囲にカルボキシル基をもつことが知られている。そこで、このカルボキシル基を手がかりに多様な官能基を導入することにした。カルボキシル基を酸塩化物に変換し、ベンジルアミン誘導体と反応させたところ、グラフェンの周囲を修飾されたグラフェン量子ドット GQD-1 が得られた。GQD-1 は有機溶媒に可溶であったので、ベンゼン環の 4 位に導入したエチル基を手がかりに嵩高い置換基である Fréchet デンドロンを Huisgen 反応をもちいて導入した (Scheme 1)。

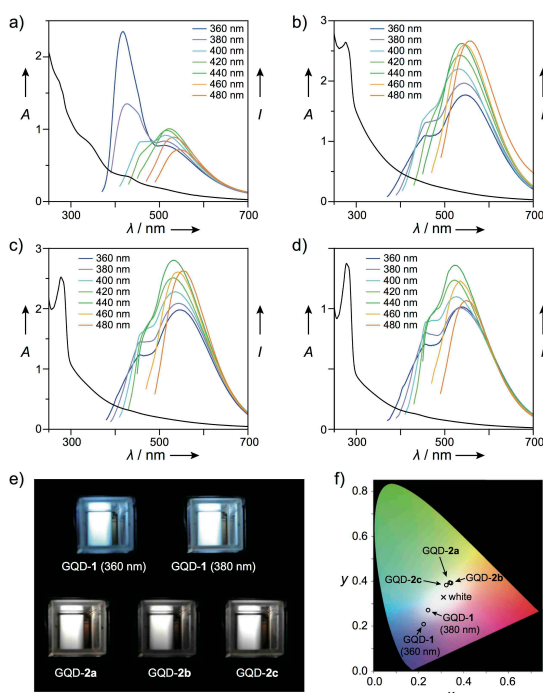


**Scheme 1.** Synthesis of edge-functionalized graphene quantum dots GQDs.



**Figure 9.** AFM images (a), (b) of GQD-1 (0.9 μm × 0.9 μm) and GQD-2b (0.9 μm × 0.9 μm) on mica disks. Height profiles (c), (e) of the cross sections of the white lines in (a) and (b), and magnified images (d), (f) of GQD-1 and GQD-2b.

グラフェン誘導体の構造をAFMにより観察した (Fig. 9)。GQD-1をマイカ基盤に分散させ、AFMを測定すると基板に粒子状の比較的均一な像が得られた。粒径は約20 nm程度であり、断面の高さが約0.4 nmであったことから、グラフェン量子ドット一枚を観測していることがわかった。一方、デンドロンで修飾したGQD-2bは非常に均一な21 nmのドーナツ状の組織であることがわかった。中心部分の高さは0.48 nmとGQD-1とそれほど変わらないことから、単層のカーボンシートを観測していると思われる。ところが、周辺部が0.64 nmと非常に高くなっていることから嵩高いデンドリマーがグラフェンの周囲に収率良く導入されていることがわかる。



**Figure 10.** UV/vis absorption and fluorescence spectra of (a) GQD-1, (b) GQD-2a, (c) GQD-2b, and (d) GQD-2c in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . (e) Optical images of GQD-1 (360 and 380 nm), GQD-2a, GQD-2b, and GQD-2c. (f) The CIE 1931 chromaticity diagram of GQD-1 ( $\lambda_{\text{ex}} = 360$  nm), GQD-1 ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm), GQD-2a ( $\lambda_{\text{ex}} = 360$  nm), GQD-2b ( $\lambda_{\text{ex}} = 360$  nm), and GQD-2c ( $\lambda_{\text{ex}} = 360$  nm).

合成したGQD-1は400 nm付近に強い青の発光があるが、周辺に嵩高い置換基で修飾したGQD-2a-cは400 nm付近の発光が消失し、白色発光を示した (Fig. 10)。白色発光の色度は  $x = 0.324$ ,  $y = 0.383$  とほぼ完全な白色であった。

以上のように、グラファイトを酸化分解した後、化学修飾したグラフェン量子ドットは白色発光を示す新たな炭素材料としての可能性を示した。

## 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27件)

1. Haino, T., Supramolecular Polymerization

Engineered with Molecular Recognition, *Chem. Rec.*, 査読有, **2015**, DOI: 10.1002/tcr.201500012.

2. Li, X.; Watanabe, Y.; Yuba, E.; Harada, A.; Haino, T.; Kono, K., Facile construction of well-defined fullerene-dendrimer supramolecular nanocomposites for bioapplications, *Chem. Commun.*, 査読有, **2015**, 51 (14), 2851-2854.
3. Kobayashi, M.; Takatsuka, M.; Sekiya, R.; Haino, T., Molecular recognition of upper rim functionalized cavitaand and its unique dimeric capsule in the solid state, *Org. Biomol. Chem.*, 査読有, **2015**, 13 (6), 1647-1653.
4. Tsunoda, Y.; Fukuta, K.; Imamura, T.; Sekiya, R.; Furuyama, T.; Kobayashi, N.; Haino, T., High Diastereoselection of a Dissymmetric Capsule by Chiral Guest Complexation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **2014**, 53 (28), 7243-7247.
5. Sekiya, R.; Yamasaki, Y.; Tada, W.; Shio, H.; Haino, T., Guest induced head-to-tail columnar assembly of 5,17-difunctionalized calix[4]arene, *CrystEngComm*, 査読有, **2014**, 16 (27), 6023-6032.
6. Sekiya, R.; Uemura, Y.; Murakami, H.; Haino, T., White-Light-Emitting Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **2014**, 53 (22), 5619-5623.
7. Ogoshi, T.; Ueshima, N.; Sakakibara, F.; Yamagishi, T.; Haino, T., Conversion from Pillar[5]arene to Pillar[6-15]arenes by Ring Expansion and Encapsulation of  $\text{C}_{60}$  by Pillar[n]arenes with Nanosize Cavities, *Org. Lett.*, 査読有, **2014**, 16 (11), 2896-2899.
8. Inokuchi, Y.; Mizuuchi, T.; Ebata, T.; Ikeda, T.; Haino, T.; Kimura, T.; Guo, H.; Furutani, Y., Formation of host-guest complexes on gold surface investigated by surface-enhanced IR absorption spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, **2014**, 592, 90-95.
9. Hirao, T.; Tosaka, M.; Yamago, S.; Haino, T., Supramolecular Fullerene Polymers and Networks Directed by Molecular Recognition between Calix[5]arene and  $\text{C}_{60}$ , *Chem. Eur. J.*, 査読有, **2014**, 20 (49), 16138-16146.
10. Haino, T.; Ueda, Y.; Hirao, T.; Ikeda, T.; Tanaka, M., Self-assembly of Oligo(phenylisoxazolyl)benzenes Induced by Multiple Dipole-Dipole Interactions, *Chem. Lett.*, 査読有, **2014**, 43 (4), 414-416.
11. Féraud, G.; Dedonder, C.; Jouvet, C.; Inokuchi, Y.; Haino, T.; Sekiya, R.; Ebata, T., Development of Ultraviolet-Ultraviolet Hole-Burning Spectroscopy for Cold Gas-Phase Ions, *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, **2014**, 5 (7), 1236-1240.
12. Sogawa, H.; Shiotsuki, M.; Hirao, T.; Haino, T.; Sanda, F., Synthesis of Optically Active Poly(m-phenyleneethynylene-aryleneethynylene)s Bearing Hydroxy Groups and Examination of the Higher Order Structures, *Macromolecules*, 査読有, **2013**, 46 (20), 8161-8170.
13. Sekiya, R.; Yamasaki, Y.; Katayama, S.; Shio, H.; Haino, T., Head-to-tail polymeric columnar structure of calix[4]arene possessing catechol arms in the solid state, *CrystEngComm*, 査読有, **2013**, 15 (42), 8404-8407.
14. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Takaya, H.; Haino, T.; Yasuda, N.; Yamago, S., Size- and Orientation-Selective Encapsulation of  $\text{C}_{70}$  by Cycloparaphenylenes, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **2013**, 19 (42), 14061-14068.
15. Iwamoto, H.; Takizawa, W.; Itoh, K.; Hagiwara, T.; Tayama, E.; Hasegawa, E.; Haino, T., Selective Synthesis of [2]- and [3]Catenane Tuned by Ring Size and Concentration, *J. Org. Chem.*, 査読有,

- 2013, 78 (11), 5205–5217.
16. Haino, T.; Hirai, Y.; Ikeda, T.; Saito, H., Photoresponsive Two-Component Organogelators based on Trisphenylisoxazolylbenzene, *Org. Biomol. Chem.*, 査読有, **2013**, 11 (25), 4164–4170.
  17. Haino, T., Supramolecular Polymerization of Rim-to-Rim Connected Bisresorcinarene, *高分子 Hot Topics*, 査読有, **2013**, 62 (11), 661.
  18. Haino, T., Supramolecular Chemistry: From Host-guest Complexes to Supramolecular Polymers, *J. Synth. Org. Chem Jpn.*, 査読有, **2013**, 71 (11), 1172–1181.
  19. Haino, T., 超分子化学を用いる分子配列構造の制御, *Organo Metallic NEWS*, 査読有, **2013**, (2), 54–60.
  20. Haino, T., Molecular-recognition-directed formation of supramolecular polymers, *Polym. J.*, 査読有, **2013**, 45 (4), 363–383.
  21. 池田俊明; 灰野岳晴, スライドするグラフト共重合体—超分子ポリマーの新展開, *化学*, 査読有, **2012**, 67, 64–65.
  22. Yamada, H.; Ikeda, T.; Mizuta, T.; Haino, T., Modified Synthesis and Supramolecular Polymerization of Rim-to-Rim Connected Bisresorcinarenes, *Org. Lett.*, 査読有, **2012**, 14 (17), 4510–4513.
  23. Kusaka, R.; Inokuchi, Y.; Haino, T.; Ebata, T., 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, *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, **2012**, 3 (10), 1414–1420.
  24. Inokuchi, Y.; Boyarkin, O. V.; Kusaka, R.; Haino, T.; Ebata, T.; Rizzo, T. R., Ion Selectivity of Crown Ethers Investigated by UV and IR Spectroscopy in a Cold Ion Trap, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, **2012**, 116 (16), 4057–4068.
  25. Ikeda, T.; Masuda, T.; Hirao, T.; Yuasa, J.; Tsumatori, H.; Kawai, T.; Haino, T., Circular dichroism and circularly polarized luminescence triggered by self-assembly of tris(phenylisoxazolyl) benzenes possessing a perylenebisimide moiety, *Chem. Commun.*, 査読有, **2012**, 48 (48), 6025–6027.
  26. Haino, T.; Watanabe, A.; Hirao, T.; Ikeda, T., Supramolecular Polymerization Triggered by Molecular Recognition between Bisporphyrin and Trinitrofluorenone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **2012**, 51, 1473–1476.
  27. Aoki, S.; Suzuki, S.; Kitamura, M.; Haino, T.; Shiro, M.; Zulkefeli, M.; Kimura, E., Molecular Recognition of Hydrocarbon Guests by a Supramolecular Capsule Formed by the 4:4 Self-Assembly of Tris(Zn<sup>2+</sup>-Cyclen) and Trithiocyanurate in Aqueous Solution, *Chem. Asian J.*, 査読有, **2012**, 7 (5), 944–956.  
〔学会発表〕 (計 1 1 6 件)
  1. 灰野岳晴, 発光性  $\pi$  共役分子の開発, 元素ハイブリッド研究会, 2015年3月18日, 大阪 (招待講演)
  2. Haino, T., *Supramolecular Assembly of Small  $\pi$ -Conjugated Small Organic Molecules and Unique Chiroptical Properties*, BIT's 1st Annual World Congress of Smart Materials-2015, March 23–25, 2015, Busan, Korea (Invited)
  3. 灰野岳晴, 特異な分子認識により制御される超分子構造, 第3回 エキゾチック自己組織化材料シンポジウム, 2014年12月18日, 鳥取 (招待講演)
  4. 灰野岳晴, 分子認識により駆動される超分子ポリマー, 第48回 高分子学会北海道支部研究発表会, 2014年1月28日, 札幌 (招待講演)
  5. Haino, T., *Molecular Recognition in Dissymmetric Space of Self-assembled Capsule*, The 8th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Nov. 27–29, 2014 Fukuoka (invited)
  6. Haino, T., *Porphyrin-based Supramolecular Alternating Block Copolymer*, 225th ECS Meeting, May, 11–15, 2014 Orlando, FLorida, USA (invited)
  7. Haino, T., *Supramolecular Polymerization of Functional Molecules Directed by Molecular Recognition*, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR), June 23–27, 2014 Incheon/Seoul, Korea (invited)
  8. Haino, T., *Supramolecular Polymerization via Self-assembly of Functional Molecules*, 3rd Annual World Congress of Nano Science & Technology, Sept. 26–28, 2013 Xi'an, China (invited)
  9. Haino, T., *Supramolecular Porphyrin Polymerization Through Charge-Transfer Host-Guest Interaction*, 223rd ECS Meeting, May 12–16, 2013 Toronto, ON, Canada (invited)
  10. Haino, T., *Molecular Recognition-Directed Supramolecular Polymerization of Functional Molecules*, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR), June 24–28, 2013 Jeju, Korea (invited)
  11. 灰野岳晴, 超分子ポリマーの創製, 第61回高分子学会年次大会, 2012年5月29–31日, 横浜 (招待講演)
  12. Haino, T., *Supramolecular Assembly of Trisphenylisoxazolyl benzene*, 7th Japan-Taiwan Bilateral Symposium, Oct. 22–23, 2012 Hsinchu, Taiwan (invited)
  13. Haino, T., *Polymeric Porphyrin Assemblies Driven by Molecular Recognition*, 221st ECS Meeting, May 6–10, 2012 Seattle, WA, USA (invited)
- 〔図書〕 (計 2 件)
1. Haino, T. *Polymeric Architectures Formed by Supramolecular Interactions*. In *Synergy in Supramolecular Chemistry*, Nabeshima, T., Ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2015; pp 111–132.
  2. Haino, T.; Ikeda, T., *Fullerene-containing Supramolecular Polymers and Dendrimers*. In *Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Martín, N.; Nierengarten, J.-F., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2012; pp 173–202.
- 〔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