「かたち」の自在変換可能な新しい外部刺激応答性ポリマーの合成

Development of stimuli-responsive polymers with resorting to specific host-guest interactions

研究代表者　広島大学大学院先進理工系科学研究科　助教　平尾岳大※
Takehiro Hirao

In recent years, researchers have become increasingly interested in combining polymer science and supramolecular chemistry. The research effort has enabled to develop stimuli-responsive polymeric materials and to synthesize distinctly shaped branched and block polymers. Among many supramolecular motifs, we chose to work with our calix[5]arene-fullerene host-guest complexes that exhibit very high binding affinity. In this study, we demonstrate that a host-guest supramolecular interaction between calix[5]arene and fullerene can be used as (1) the key interaction to synthesize diblock polymers and (2) the trigger of the development of stimuli-responsive polymers.

要旨

我々の研究グループはカリックス[5]アレーン（ホスト分子）がフラーレン（ゲスト分子）を選択的に強く包接することを見出してきた．本研究では，このカリックス[5]アレーンとフラーレンをポリマーに組み込むことで，「二種類の異なるポリマーを連結したジブロック共重合体の合成」および「ホストゲスト相互作用の可逆性を利用した自在形状変換可能なポリマーの構築」に成功したため報告する．

１．　はじめに

ポリマー材料に要求される性質の多様化に応えるため，近年，高分子科学分野と超分子化学分野を融合した研究が行われるようになってきた．非共有結合性の超分子相互作用部位を組み込んだポリマーは，非共有結合性部位の可逆性に由来した自己修復機能や熱や酸性度などに対する外部刺激応答性を示すことから新しいポリマー材料創製へ繋がると考えられ注目を集めてきた．また，超分子錯体形成の特異性は，星型ポリマーやブラシ状ポリマー，二種類のポリマーを連結したジブロックポリマーなど特殊構造ポリマー合成のための新しい手段としても利用されるようになってきた．

２．超分子化学を基盤としたジブロック共重合体の合成

２．１　　導入

これまで，様々な精密重合の手法が研究されてきたことに伴い，ブロック共重合体，交互共重合体など構造の明確なポリマーが合成可能になってきた．中でも，二種類の異なる種類のポリマーを連結したジブロック共重合体は，単純な二種類のポリマーの混合物には見られない性質を示す．一般に，異なる種類のポリマーは互いに混ざり合わないことから，混合するとマクロに相分離構造が形成される．一方，ジブロック共重合体は，ポリマー同士が結びついているため，マクロな相分離構造を形成することができない．そのため，ブロック共重合体は，界面積を最小にするように分子レベルで相分離（ミクロ相分離）しており，その物性はミクロ相分離構造の形態に関係することが明らかにされてきた．ミクロ相分離構造の形態は各ブロックの配列や体積分率によって決まるため，それらを精密に制御することは合目的なポリマー材料創出のために極めて重要である．これまでに，二種類のモノマー分子からなるジブロック共重合体では，リビング重合を利用することで高い精度で共重合体の構造制御ができるようになってきた．このような背景の中で，ジブロック共重合体の新しい合成方法として，ポリマーの末端にホスト部位やゲスト部位を組み込む手法が開発されてきた．末端にホスト部位とゲスト部位を組み込んだ二種類のポリマーを混合すると，溶液中でホスト部位がゲスト部位を包接し，ジブロック共重合体が自発的に生成する．この手法では，ポリマー同士の溶解性や反応性の問題で，通常の重合反応では合成することが難しい組み合わせのジブロック共重合体の合成にも有効だと考えられ，研究が行われている．

過去に，非共有結合性の水素結合や金属配位結合を利用してブロックポリマーの合成が報告されてきた．[1]最近では，末端に水素結合ホスト部位と水素結合ゲスト部位を組み込んだポリスチレンとポリイソプレンを混合することで，水素結合形成を駆動力に，

※ 助成決定時所属：広島大学大学院理学研究科 助教

共有結合で連結したポリマーと同程度の強度を有するポリスチレン-ポリイソプレンジブロック共重合体の構築が報告されている.[2]

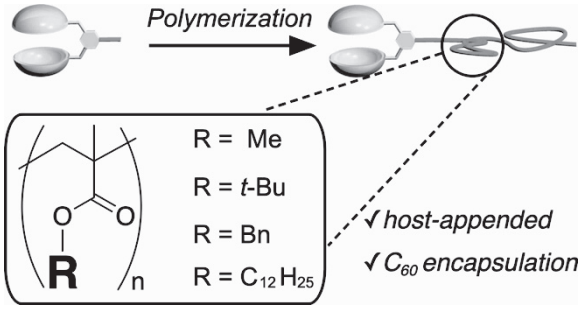


図1. カリックス[5]アレーン部位を有するモノマー分子の重合反応（文献[6]より許可を得て転載）

末端にホスト部位またはゲスト部位を組み込んだポリマーを合成するためには「(1) ポリマーを合成した後，ホスト部位もしくはゲスト部位を連結する方法」と「(2) ホスト部位もしくはゲスト部位を組み込んだモノマー分子を直接重合する方法」が挙げられる. ホスト分子やゲスト分子は, 酸性度の高いプロトンや深い空孔などの存在のため重合反応の妨げになることが多く，(1) の方法が多く用いられてきた. 一方で，(1) の方法では，ポリマーの末端に存在する反応点がポリマー分子全体と比較して相対的に小さいため，ホスト部位やゲスト部位を収率よく導入することが難しいという課題が存在する. 今回我々は，ホスト部位と重合開始部位を有するモノマー分子を合成し，様々なモノマー分子と重合反応を行うことで，(2) の方法によりホスト部位を組み込んだポリマーの合成を試みた（図 1）.[6]また，ゲスト部位を組み込んだポリマーと混合することで，ジブロック共重合体の構築を行った.

2.2　合成

我々の研究グループでは, カリックス[5]アレーンがフラーレンの有効なホスト分子であることを見出している.[3]そこで，カリックス[5]アレーンとフラーレンの高い親和性をジブロック共重合体構築の駆動力に用いることを考え, 末端にカリックス[5]アレーン部位を有するポリアルキルメタクリレート（poly-**1**）および末端にフラーレン部位を有するポリスチレン（poly-**2**）の合成を行った（図 2）.

モノマー分子 **1** の合成はスキーム 1 に示した経路に従って行った. 文献既知の方法で合成した **3** の末端をアジド化することで **3** を合成し，加水分解，酸クロライド化, 続くカリックス[5]アレーンモノアミノ体 **6** との縮合反応により **7** を得た. 最後に **7** と **8** の Huisgen 環化反応により目的の **1** の合成に成功した.

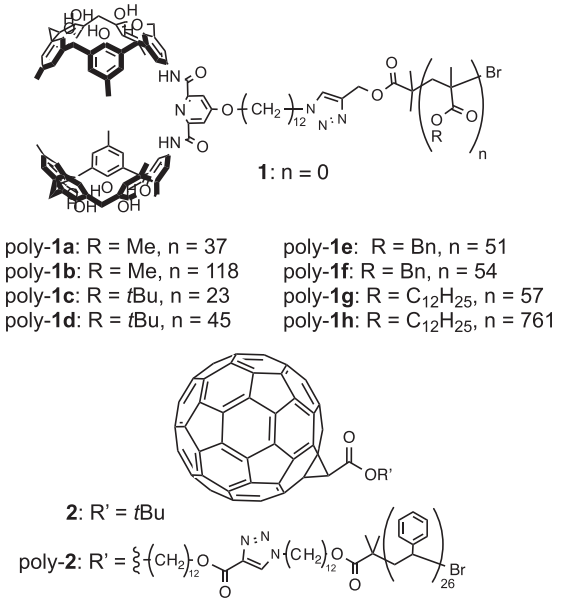
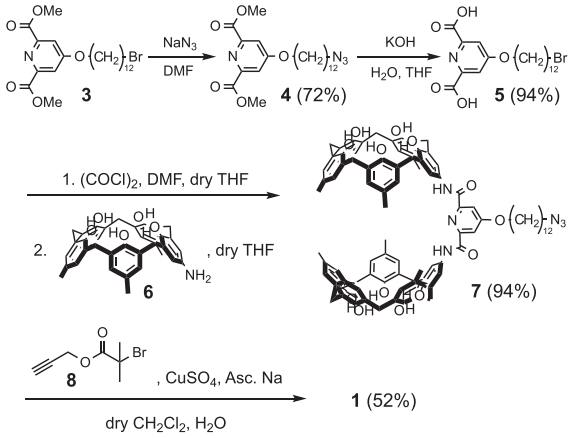
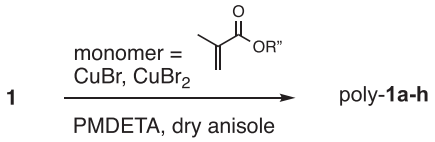


図2. 末端にホスト部位もしくはゲスト部位を有するポリマーの分子構造（文献[6]より許可を得て転載）



スキーム 1. 重合開始部位を有するカリックス[5]アレーン 1 の合成（文献[6]より許可を得て転載）

重合開始部位を組み込んだカリックス[5]アレーン **1** の合成に成功したため，**1** を用いて様々なアルキルメタクリレートモノマーとの原子移動ラジカル重合反応を試みた（スキーム 2）. **1** を様々なアルキルメタクリレートモノマーと反応させたところ，収率およそ 30%〜85%, PDI≈1.2〜1.5 の対応するポリマーが得られたことから, カリックス[5]アレーン部位は重合反応を阻害しないということが明らかになった（表 1）. poly-**1a** と poly-**1b** を比較するとメチルメタクリレートの初期濃度を増やすと，長く繋がったポリマーが得られることが分かった(entry 1, 2).



スキーム 2.1 とアルキルメタクリレートの重合反応．PMDETA = ペンタメチルジエチレントリアミン（文献[6]より許可を得て転載）

表 1.1 とアルキルメタクリレートの重合反応の結果（文献[6]より許可を得て転載，一部改変）

entry	monomer	equiv.[a]	resulting polymer	M_n (g/mol)[b]	PDI[b]	K_a (L/mol)[c]
1	R" = Me	100	poly-**1a**	5,250	1.28	26,000 ± 1000
2	R" = Me	1000	poly-**1b**	13,400	1.24	15,000 ± 1000
3	R" = *t*Bu	100	poly-**1c**	4,820	1.20	17,000 ± 300
4	R" = *t*Bu	1000	poly-**1d**	7,960	1.23	15,300 ± 600
5	R" = Bn	100	poly-**1e**	10,600	1.47	15,000 ± 500
6	R" = Bn	1000	poly-**1f**	11,000	1.47	13,000 ± 1000
7	R" = *n*-$C_{12}H_{25}$	100	poly-**1g**	16,000	1.49	20,500 ± 400
8	R" = *n*-$C_{12}H_{25}$	1000	poly-**1h**	195,000	1.21	19,700 ± 700

[a] 重合反応に用いたアルキルメタクリレートの 1 に対する当量．[b] サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）を用いて見積もったポリスチレン換算分子量．[c] 得られたポリマーとモデルゲスト分子 2 との会合定数．

同じ傾向は tert ブチルメタクリレートとの反応においても観測された（entry 3, 4）．一方，ベンジルメタクリレートと 1 の重合反応では，ベンジルメタクリレートを 100 当量から 1000 当量に増やしても，得られたポリマーの長さに大きな差は見られなかった（entry 5, 6）．このことはポリマー鎖が伸長するにつれて溶解度が低くなっていき，ある長さで沈殿することで，重合反応が停止してしまうことが原因であると考えられる．そのため，溶解度の高いドデシルメタクリレートをもちいて重合反応を行なった（entry 7, 8）．その結果，ドデシルメタクリレートの初期濃度を 10 倍に増やすと，10 倍長いポリマーが得られたことから，ポリマーの溶解度が重合反応の進行に影響していることが明らかになった．また，poly-**1a**–**1h** のフラーレン誘導体 **2** に対する会合定数は，いずれも 10^4 オーダーと過去に報告してきたカリックス[5]アレーン–フラーレンホストゲスト錯体の会合定数と近い値であったことから，今回導入したポリマー鎖はホストゲスト錯体形成を阻害しないということを明らかにした．

2.3　会合実験

poly-**1a**–**1h** のカリックス[5]アレーン部位はアルキルメタクリレート鎖の長さに関わらず，**2** を包接することが分かったため，末端にフラーレン部位を組み込んだポリスチレン poly-**2** と混合し，

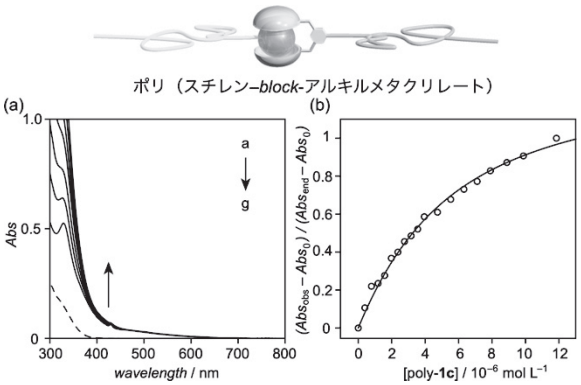


図 3．(a) poly-**2** に poly-**1c** を添加していった際の吸収スペクトル変化（実線）および poly-**1c** の吸収スペクトル（破線）．(b) 滴定実験から得られた濃度別吸光度（λ = 400 nm）とフィッティングカーブ．（文献[6]より許可を得て転載，一部改変）

包接挙動を調べた（図 3）．poly-**2** の溶液を調整し，poly-**1c** を加えていくと，吸収スペクトルが変化していく様子が観測された．poly-**1c** は 400 nm より長波長側に吸収をもたないため，400 nm より長波長側で新たに現れた吸収バンドは，カリックス[5]アレーンとフラーレンのホストゲスト錯体に由来するものであると考えられる（図 3a）．400 nm における吸光度の変化から非線形解析を行うことで会合定数を見積もったところ，24,000 ± 2,000 L mol^{-1} という値が得られたことから，poly-**1c** のカリックス[5]アレーン部位は poly-**2** のフラーレン部位と会合体を形成し，ポリスチレン–ポリアルキルメタクリレートのジブロックポリマーを生成していることが明らかになった．

２．４　　まとめ

今回我々は種々の反応条件下で，重合開始部位を組み込んだカリックス[5]アレーンとメタクリレートモノマーの重合反応の検討を行った．その結果，カリックス[5]アレーンは複数のフェノール性水酸基や大きな空孔を有しているにも関わらず，原子移動ラジカル重合反応を阻害しないという結果が得られた．また，カリックス[5]アレーン-フラーレンホストゲスト錯体の高い親和性のため，長いポリマー鎖によって錯体形成が阻害されることなく，溶液中でジブロックポリマーを構築することを明らかにした．これらの結果は，カリックス[5]アレーン-フラーレンホストゲスト錯体がジブロックポリマー形成のための駆動力として極めて有用であるという事実を示している．

３．超分子化学を基盤とした「かたち」の自在変換可能なポリマーの構築

３．１　導入

高分子合成化学分野の発展は，星型ポリマー，環状ポリマー，ブラシ状ポリマーなど，様々な「かたち」をしたポリマーの合成を可能にしてきた．これらのポリマーの詳細な研究から，合成ポリマーの物理物性（力学的強度，粘度など）はモノマー分子の並び順や組成，重合度だけでなく，ポリマー全体の「かたち」にも大きく依存することが明らかにされてきた．したがって，合目的なポリマー材料の創出のためには，モノマー分子の並び順や組成，重合度だけでなく，ポリマー全体の「かたち」を明確にすることが重要である．また，ポリマーの「かたち」を自在に変換することができる系を創り出すことができれば，物理物性を自在に変換できる新しいポリマー材料の創製へ繋がると期待できる．しかし，ポリマーの「かたち」は通常合成の段階で決まっており，一度合成が完了した後で変換することは極めて困難である．

過去に，末端に光反応活性部位を組み込んだポリマーを合成し，光照射によって鎖状と環状を組み替えることのできるポリマー[4]や，主鎖が輪状分子を貫入した構造を有するポリマー用いて，鎖状と星型，鎖状と環状を自在に組み替えることのできる系[5]が報告されている．今回我々は，可逆な非共有結合性のカリックス[5]アレーン-フラーレンホストゲスト錯体をうまく利用することで「かたち」の自在変換可能なポリマーを形成できるのではないかと考えた（図 4）．[17]

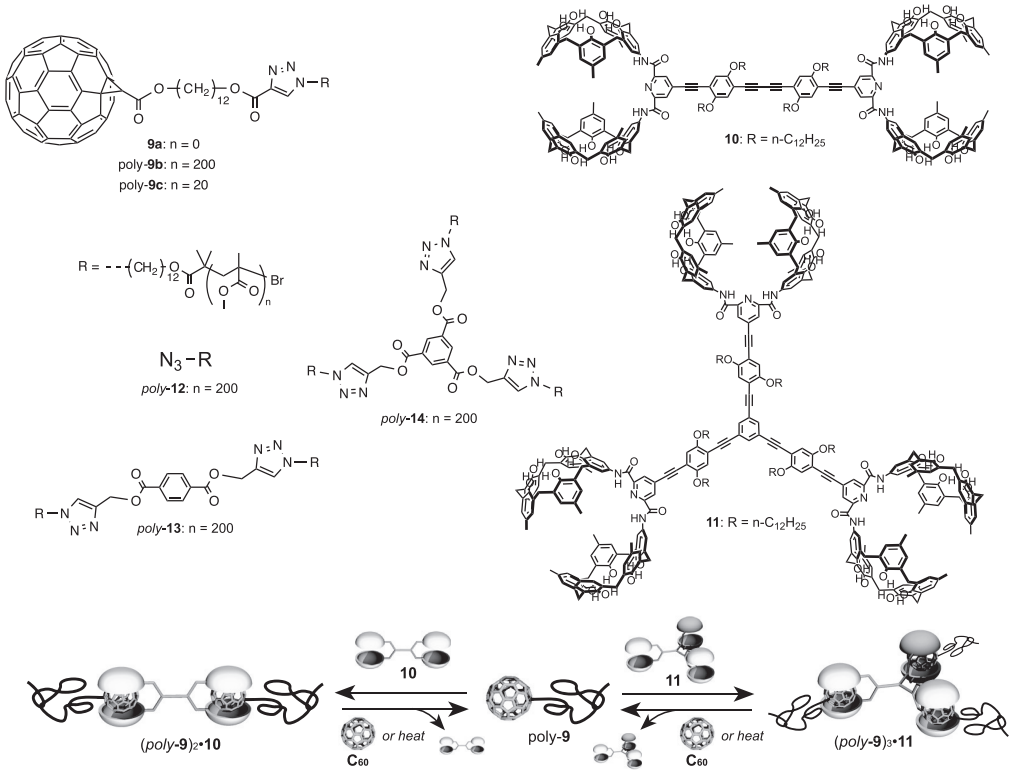


図 4. 末端にフラーレンを有するポリメチルメタクリレート poly-9 と直鎖型ホスト分子 10 および分岐型ホスト分子 11，モデルポリマー poly-12-14 の分子構造．（文献[17]より許可を得て転載，一部改変）

前章で示した通り，カリックス[5]アレーンとフラーレンは，ポリマーの末端に組み込まれた状態で，長いポリマー鎖に阻害されず，ホストゲスト錯体を形成する高い親和性を有する．そこで，ポリマーの末端にフラーレンを有するポリメチルメタクリレート poly-**9** および直鎖型ホスト分子 **10**，分岐型ホスト分子 **11** を設計した．これらを混合することで，poly-**9** のフラーレン部位をホスト分子 **10** および **11** のカリックス[5]アレーン部位が包接することで，(poly-**9**)$_2$·**10** および(poly-**9**)$_3$·**11** が生成する（図 4 下）．また，(poly-**9**)$_2$·**10** および(poly-**9**)$_3$·**11** は熱もしくは競合ゲスト分子を加えることで解離し，poly-**9** へと分解すると考えられる．

３．２　会合実験

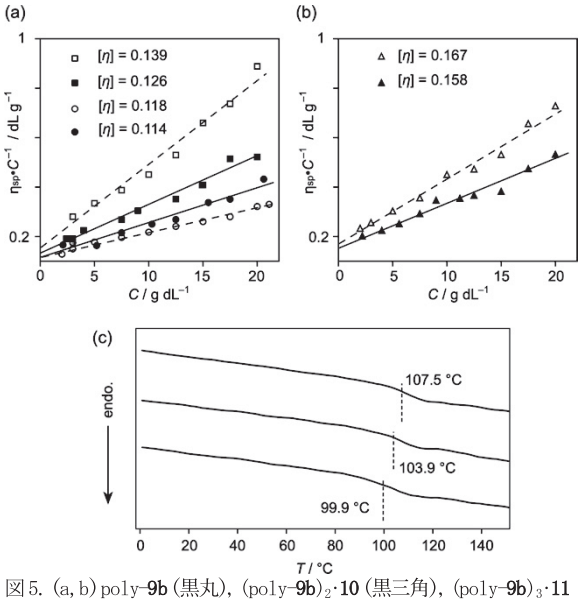


図 5. (a, b) poly-**9b** (黒丸)，(poly-**9b**)$_2$·**10** (黒三角)，(poly-**9b**)$_3$·**11** (黒四角)，poly-**12** (白丸)，poly-**13** (白三角)，poly-**14** (白四角) の Huggins プロット．(c) poly-**1** (上)，(poly-**1**)$_2$·**2** (中) および (poly-**1**)$_3$·**3** (下) の DSC カーブ．(文献[17]より許可を得て転載，一部改変)

はじめに，紫外可視吸収スペクトル測定，蛍光スペクトル測定，DOSY 測定，SEC 測定によって poly-**9** のフラーレン部位と直鎖型ホスト分子 **10** および分岐型ホスト分子 **11** のカリックス[5]アレーン部位の会合体形成を確認した．続いて，(poly-**9b**)$_2$·**10** および(poly-**9b**)$_3$·**11** が生成していることを調べるために，粘度測定および DSC 測定を行った(図 5)．poly-**9b**，poly-**9b** と直鎖型ホスト分子 **10** の混合物，poly-**9b** と分岐型ホスト分子 **11** の混合物の固有粘度を求めたところ，それぞれ 0.118，0.167，0.139 dL g^{-1} との値が得られた（図 5a, b）．これらの値はそれぞれのモデル化合物 poly-**12**，poly-**13**，poly-**14** の固有粘度 0.114，0.158，0.126 dL g^{-1} と近い値であったことから，分子量の大きいポリメチルメタクリレート(poly-**9b**)$_2$·**10** および星型の(poly-**9b**)$_3$·**11** の生成が示唆された．また，DSC 測定により poly-**9b**，poly-**9b** と直鎖型ホスト分子 **10** の混合物，poly-**9b** と分岐型ホスト分子 **11** の混合物のガラス転移温度を求めたところ，分子量に依存してガラス転移温度が大きくなる様子が見られた（図 5c）．ポリメタクリル酸メチルのガラス転移温度は分子量に比例することから，poly-**9b** と直鎖型ホスト分子 **10** の混合物，poly-**9b** と分岐型ホスト分子 **11** は，分子量の大きなポリマーとして振舞っていることが分かった．以上の結果から，今回合成したポリマーは，弱い非共有結合性の相互作用で繋がった構造であるにもかかわらず，共有結合で繋がったポリマーと同様の物性を示すことを明らかにした．

３．３　「かたち」の自在変換

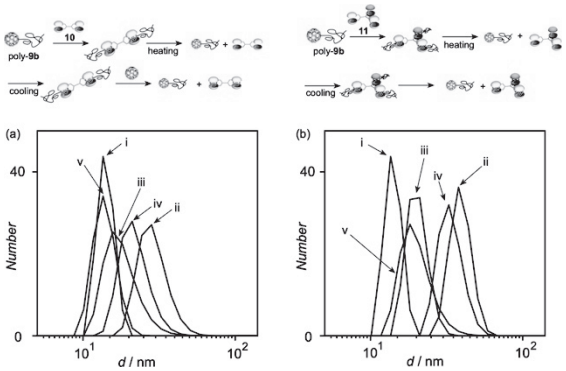


図 6. Poly-**9b** の流体力学直径（*d*）の連続的変化(DLS 測定)．(i) poly-**9b** at 25° C，(ii) poly-**9b** + (a)**2** or (b)**3** at 25° C，(iii) poly-**9b** + (a)**10** or (b)**11** at 60° C，(iv) poly-**9b** + (a)**10** or (b)**11** at 25° C，(v) poly-**9b** + (a)**10** + C_{60} or (b)**11** + C_{60} at 25° C．(文献[17]より許可を得て転載，一部改変)

続いて，連続的なポリマーの「かたち」の変換を調べるために，DLS 測定により，poly-**9b** の流体力学直径の変化を観察した（図 6）．poly-**9b** の流体力学直径を測定したところ 14 ± 1 nm という値が得られた．そこへ，直鎖型ホスト分子 **10** を添加すると，流体力学直径は 28 ± 4 nm へと増加したため，(poly-**9b**)$_2$·**10** の生成が示唆された(図 6a)．最初に，熱刺激による「かたち」の変換を試みた．一般的に溶液を加熱すると会合-解離の平衡が解離側と偏ることから，加熱環境下ではポリマーの直径が小さくなると予想される．混合物の溶液を 60℃まで加熱すると溶液中に存在する化学種の平均直径は 15 nm まで減少した．もう一度この溶液を室温まで戻すと会

合-解離の平衡が会合側に偏り，平均直径 21 nm が観測された．この変化は可逆的で，加熱-冷却を五回繰り返しても同じ結果が得られた．次に，カリックス[5]アレーンにより包接されやすい，単体の C_{60} を加えることによって(poly-**9b**)$_2$·**10** の分解を試みた．C_{60} を加えると溶液中に存在する化学種の平均直径は 14 nm に小さくなった．そのため，C_{60} の添加によって poly-**9b** に変わって C_{60} が **10** と会合し，poly-**9b** が遊離したことが示唆された．

同様の測定を，poly-**9b** と **11** で行った（図 6b）．poly-**9b** の溶液に **11** を加えると直径が 14 nm から 38 nm に増大する様子が観測された．この溶液を 60℃まで加熱すると溶液中に存在する化学種の平均直径は 19 nm まで減少した．もう一度この溶液を室温まで冷却すると平均直径 32 nm まで増大した．次に C_{60} を加えるとゲスト交換が起こり，観測される直径は 18 nm に小さくなった．以上の結果から，熱や競合ゲスト分子などの外部刺激に応答して，「かたち」の自在変換可能なポリマーの構築に成功した．

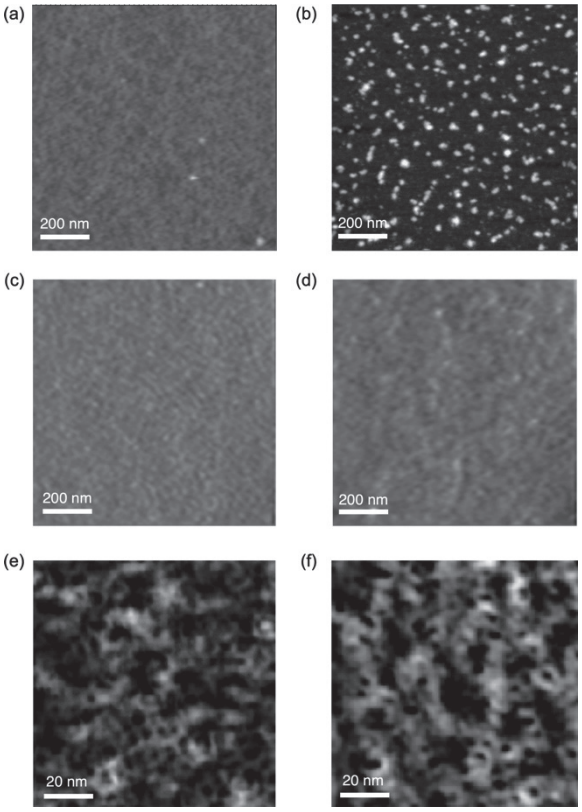


図 7. (a) poly-**9b**, (b) poly-**9c**, (c) poly-**9b** と **10** の 1:1 混合物, (d) poly-**9c** と **10** の 1:1 混合物, (e) poly-**9b** と **11** の 3:2 混合物, (f) poly-**9c** と **11** の 3:2 混合物の AFM 像．（文献[17]より許可を得て転載）

最後に，今回得られたポリマーの基板上での形態を観察するために，原子間力顕微鏡を用いた直接観察を行った（図 7）．poly-**9b** の AFM 像には，ポリメチルメタクリレートによく見られる均質な高低差の少ない組織が観測された．一方，poly-**9c** の AFM 像には凝集像が観測された．これは，フラーレン部位の凝集性によるものと考えられる．長いポリマー鎖を有する poly-**9b** は，フラーレン部位がポリマー鎖中に分散することでポリメチルメタクリレートの性質が優勢に現れているのに対し，短いポリマー鎖をもつ poly-**9c** は，フラーレンの凝集性が優勢にはたらいていると考えた．poly-**9b**, **9c** と直鎖型ホスト分子 **10** の混合物の AFM 像は，poly-**9b** と同様のフラットな組織が観測されたことから，ホスト分子 **10** によってフラーレン部位が包接されたことで，凝集が解け，ポリメチルメタクリレートに特徴的な形態を形成したと考えられる．また，poly-**9b**, **9c** と分岐型ホスト分子 **11** の混合物の AFM 像は，ハニカム様の形態が観測された．これは，剛直な分子骨格を有するホスト分子 **11** の分岐構造によるもとだと考えている．

３．４　まとめ

今回我々は，カリックス[5]アレーン-フラーレンホストゲスト錯体の可逆性を巧みに利用することで，外部刺激に応答して「かたち」の自在変換可能なポリマーの構築に成功した．また，今回合成したポリメチルメタクリレートは弱い非共有結合性の相互作用によって維持されているにも関わらず，共有結合からなるポリメチルメタクリレートと同様の物理物性を示した．これらの結果は，超分子化学によるアプローチが「かたち」の自在変換可能な新しい外部刺激応答性ポリマーの合成に極めて有用であることを示している．

４．おわりに

以上の様に今回我々は，カリックス[5]アレーンとフラーレンのホストゲスト錯体形成を基盤として，ジブロック共重合体，刺激応答性ポリマーの合成に成功した．これらの結果は，超分子化学と高分子化学の融合が，新たなポリマー材料分野の創出に有効であることを示している．今回得られた知見をもとに，今後は，本研究をさらに深化させ，様々な長さや種類のポリマーの組み合わせを用いたジブロック共重合体や刺激応答性ポリマーの構築へと向けた研究へと発展させていきたい．

５．謝辞

公益財団法人マツダ財団の研究助成および学生諸氏の協力をもとに本研究課題を遂行することができました．本研究に関わった全ての方々に心より感謝申し上げます．また，超分子集合体の構造評価に関して，広島大学自然科学研究支援開発センターの設備を利用しました．この場を借りて深く御礼申し上げます．

発表論文

[1] Takehiro Hirao, Naoka Fujii, Yoshiki Iwabe, Takeharu Haino, *Self-sorting behavior in supramolecular fullerene polymerization directed by host-guest complexation between calix[5]arene and C_{60}*, *Chem. Commun.*, 2021, *57*, 11831-11834.

[2] Yudai Ono†, Takehiro Hirao†, Takeharu Haino, *Solvent-directed formation of helically twisted stacking constructs via self-assembly of tris(phenylisoxazolyl)benzene dimers*, *Org. Biomol. Chem.*, 2021, *19*, 7165-7171.

[3] Shiori Machida, Motoki Kida, Satoru Muramatsu, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Yoshiya Inokuchi, *Gas-Phase UV Spectroscopy of Chemical Intermediates Produced in Solution: Oxidation Reactions of Phenylhydrazines by DDQ*, *J. Phys. Chem. A.*, 2021, 125, 6697-6702.

[4] Naoyuki Hisano, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, *Self-complementary Structure of Bisporphyrin Dimer*, *Chem. Lett.*, 2021, *50*, 1844-1847.

[5] Haruna Fujimoto, Daisuke Shimoyama, Katsuo Katayanagi, Naomi Kawata, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, *Negative Cooperativity in Guest Binding of a Ditopic Self-Folding Biscavitand*, *Org. Lett.*, 2021, *23*, 6217-6221.

[6] Takehiro Hirao, Kazushi Fukuta, Takeharu Haino, *Polymerization of a biscalix[5]arene derivative*, *RSC Adv.*, 2021, *11*, 17587-17594.

[7] Masaya Yoshida†, Takehiro Hirao†, Takeharu Haino, *Self-assembly of neutral platinum complexes possessing chiral hydrophilic TEG chains*, *Org. Biomol. Chem.*, 2021, *19*, 5303-5311. (cover)

[8] Yudai Ono†, Takehiro Hirao†, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, *Self-Assembling Behavior and Chiroptical Properties of Carbazole-Cored Phenyl Isoxazole Benzenes*, *J. Org. Chem.*, 2021, *86*, 5499-5505. (cover)

[9] Takehiro Hirao, Yoshiki Iwabe, Naoka Fujii, Takeharu Haino, *Helically Organized Fullerene Array in a Supramolecular Polymer Main Chain*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, *143*, 4339-4345.

[10] Koji Takagi, Hanako Yamaguchi, Daiki Miyamoto, Yuka Deguchi, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Stereoselectivity in dehydrative cyclic trimemrization of substituted 4-alkylaminobenzoic acids, *New. J. Chem.*, 2021, 45, 1187-1193.

[11] Joe Otsuki, Takumi Okumura, Kosuke Sugawa, Shin-ichiro Kawano, Kentaro Tanaka, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Yu Jin Lee, Seongsoo Kang, Dongho Kim, A Light-Harvesting/Charge-Separation Model with Energy Gradient Made of Assemblies of meta-pyridyl Zinc Porphyrins, *Chem. Eur. J.*, 2021, *27*, 4053-4063.

[12] Chenxing Guo, Adam C. Sedgwick, Takehiro Hirao*, Jonathan L. Sessler*, Supramolecular fluorescent sensors: An historical overview and update, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, *427*, 15, No. 213560.

[13] Natsumi Nitta, Mei Takatsuka, Shin-ichi Kihara, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Self-Healing Supramolecular Materials Constructed by Copolymerization via Molecular recognition of Cavitand-Based Coordination Capsules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, *59*, 16690-16697.

[14] Naoyuki Hisano†, Takehiro Hirao†, Takeharu Haino, A dual redox-responsive supramolecular polymer driven by molecular recognition between bisporphyrin and trinitrofluorenone, *Chem. Commun.*, 2020, *56*, 7553-7556. (cover)

[15] Takehiro Hirao, Yoshiki Iwabe, Naoyuki Hisano, Takeharu Haino, Helicity of a polyacetylene directed by molecular recognition of biscalixarene and fullerene, *Chem. Commun.*, 2020, *56*, 6672-6675.

[16] Takehiro Hirao, Yudai Ono, Naomi Kawata, Takeharu Haino, Columnar Organization of Carbo[5]helicene Directed by Peripheral Steric Perturbation, *Org. Lett.*, 2020, *22*, 5294-5298. (cover)

[17] Takehiro Hirao, Kazushi Fukuta, Takeharu Haino, Supramolecular Approach to Polymer-Shape Transformation via Calixarene-Fullerene Complexation, *Macromolecules*, 2020, *53*, 3563-3570. (cover)

[18] Takeharu Haino, Takehiro Hirao, Supramolecular Polymerization and Functions of Isoxazole Ring Monomers, *Chem. Lett.*, 2020, *49*, 574-584.

[19] Takehiro Hirao, Hidemi Tsukamoto, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, AIE-active, micelles formed by self-assemnbly of an amphiphilic platinum complex possessing isozazole moieties, *Chem. Commun.*, 2020, *56*, 1137-1140.

口頭発表、受賞等

[20] 高分子研究奨励賞（高分子学会），2021 年 5 月 27 日

[21] Takehiro Hirao, Hidemi Tsukamoto, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, 日本化学会第 100 春季年会，2D4-37，2020 年 3 月（英語口頭）

[22] Takehiro Hirao, Yoshiki Iwabe, Naoka Fujii, Takeharu Haino, 第 69 回高分子学会年次大会，3J14，2020 年 5 月（英語口頭）

[23] Takehiro Hirao, Yoshiki Iwabe, Naoka Fujii, Takeharu Haino, 3rd G’L’owing Polymer Symposium in KANTO，B08，2020 年 11 月（英語口頭）

[24] Takehiro Hirao, Yoshiki Iwabe, Naoka Fujii, Takeharu Haino, 第 70 回高分子学会年次大会，2L20，2021 年 5 月（英語口頭）

[25] Takehiro Hirao, Yoshiki Iwabe, Naoka Fujii, Takeharu Haino, MIRAI 2.0 Digital Research and Innovation Week，2021 年 6 月（英語口頭）

[26] 平尾岳大，第 36 回中国四国地区高分子若手研究会，2021 年 11 月（依頼講演）（日本語口頭）

参考文献

（1） E. Elacqua, A. Croom, K. B. Manning, S. K. Pomarico, D. Lye, L. Young, M. Weck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, *55*, 15873-15878.

（2） S. Bhaumik, K. Ntetsikas, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 2020, *53*, 6682-6689.

（3） T. Hirao, H. Kudo, T. Amimoto, T. Haino, *Nat. Commun.*, 2017, *8*, 634.

（4） T. Yamamoto, S. Yagyu, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, *138*, 3904-3911.

（5） T. Takata, *ACS Cent. Sci.*, 2020, *6*, 129-143.