高分子鎖の高分解能原子間力顕微鏡観察

熊木治郎

High-Resolution Atomic Force Microscopy of Polymer Chains

Jiro KUMAKI

Dept. of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

E-mail: kumaki@yz.yamagata-u.ac.jp

Abstract: Atomic force microscopy is a powerful tool to study materials in a molecular level. However, observations of soft polymeric materials in a high resolution are still challenging. We review recent achievements in observations of polymer chains at a resolution close to, or better than 1 nm by using well-defined two-dimensional films. The observations include the molecular structure of poly(methyl methacrylate) stereocomplex and detailed helical structures of synthetic helical polymers.

Keywords: Polymer Chains/Atomic Force Microscopy/Two-dimensional Films/Poly(methyl methacrylate) Stereocomplex/Helical Polymers/Helical Structures

1. はじめに

原子間力顕微鏡 (AFM) は、物質を分子 (原子) レベルの分解能で観察できる顕微鏡である。標準物質であるマイカの原子像はいとも簡単に観察可能であり、装置を購入したその日に観察することもできる。より大きな構造である高分子の分子鎖レベルの観察は容易だと思われるかもしれないが、ソフトな材料である高分子鎖を分子鎖レベルで観察するのは実はそう簡単ではない。高分子の凝集構造を分子鎖レベルで再現性良く観察できるようになってきたのは、ここ数年のことである。本稿では、高分子鎖の高倍 AFM 観察の最近の進歩を紹介するが、その前に AFM による高分子鎖の観察の歴史を簡単に振り返ってみたい。

直接サンプルをカンチレバーで走査する、いわゆるコンタクトモードの AFM¹⁾ が開発されて間もない 1980 年代後半から '90 年代前半にかけて、盛んに高分子の高倍観察が試みられた²⁾。高分子結晶の表面を観察すると、結晶構造に相当する周期構造が観察され、バルクサンプルの X 線構造解析から求められている構造との比較から、AFM で高分子の結晶構造が観察できることが確認された。しか

しながら、これらの像は主として結晶の周期構造に対応した格子像であり、真の分子鎖レベルの実像観察ではないと現在では考えられている。通常、カンチレバーの先端径は 10 nm 程度と言われており、この太いカンチレバーで結晶構造が観察できる理由は、自動車で石だたみの道を走ったときに、タイヤのサイズが石だたみよりはるかに大きいにもかかわらず、石だたみの周期を感じとれることによくとえられる。顕微鏡での実像観察のもっとも大きなメリットの一つは、X 線構造解析などの他の測定法では測定が困難な不規則な構造を直接観察できることにある。本観察では、その実像観察のメリットを活かすのが難しいこと、またコンタクトモードではサンプルへのダメージが大きく測定そのものが困難であったこともあり、これらの高倍観察はその後一段落することになる。

1990 年代に入ると、カンチレバーで直接サンプルを走査するコンタクトモードではなく、カンチレバーを振動させてサンプルを軽く叩き、サンプルの凹凸によるカンチレバーの振幅の変化をフィードバックシグナルに使う、いわゆるタッピングモードが開発された³⁾。この方法により、カンチレバーがサンプルに与えるダメージを大きく減少させることが可能になり、高分子のようなソフトな材料の観察が容易になった。現在では、タッピングモードが AFM のもっともよく使用されるモードになっている。高分子の観察では、この頃に孤立鎖を基板上に載せて初めて高分子全体のコンホメーションを明瞭に観察することが可能となった⁴⁾。その後、デンドロンポリマーやポリマクロマーなどの特殊構造高分子⁵⁾、高分子電解質⁶⁾などの観察が活発

山形大学大学院理工学研究科 (992-8510 米沢市城南 4-3-16)・教授、博士(工学)。1982年 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻修士課程修了。専門は高分子物性、高分子超薄膜、原子間力顕微鏡。

に行われている。最近では、これらの静的な観察に加えて、高湿度あるいは有機溶媒蒸気下などの各種環境下でのコンホメーション変化^{7), 8)}、高分子鎖の基板上でのレプテーション的運動⁹⁾、液中での高分子鎖の運動挙動¹⁰⁾、基板上に展開する高分子液滴中での分子の拡散挙動¹¹⁾といった動的な挙動の観察が行われている。さらには、高分子鎖のコンホメーションをカンチレバーで直接マニピュレーションすること¹²⁾や、マニピュレーションした後に反応させて任意の部位を化学結合させること¹³⁾も可能になっている。

これら高分子孤立鎖の観察は、高分子を理解する上できわめて有用な情報を与えてくれるが、高分子孤立鎖の全体像を観察する場合の視野は実際にはミクロンあるいは精々サブミクロンのオーダーであり、ナノメートルレベルの分解能を必要とする高分子凝集体の観察に比べれば分解能はしれている。

高分子鎖をより高倍で実像観察するためには、どのようなすればいいのだろうか。筆者らのグループは、ここ数年、高分子鎖をより高倍で観察することを検討してきた。その結果、通常のタッピングモード AFM を用いて、高分子を 1 nm あるいはそれ以上の分解能で観察できることが明らかになってきた。

2. 高分子鎖の高分解能観察

AFM は、走査プローブ顕微鏡であり、二次元状のサンプルを用いた場合にもっとも高い分解能が期待される。筆者らは、従来検討されてきた高分子孤立鎖ではなく、分子鎖が二次元状に密にパッキングした薄膜を用いれば高分解能観察できるのではないかと考えた。高分解能で観察を行う場合、サンプルへのダメージをいかに防ぐかが重要であるが、分子が密にパッキングされている二次元膜を用いることにより、分子へのダメージを減らすことが期待できる。さらに、二次元のフラットな膜であれば、AFM のセッティングを高分解能に最適化することが可能になる。通常タッピングモードでサンプルに与える力を減少させるとフィードバックが弱くなり、凹凸のあるサンプルの場合、チップがサンプルに衝突するのを避けられない。二次元のフラットなサンプルではその危険性が少ないため、極限まで力を弱くする設定が可能になる。それに加えて、二次元膜中で分子が結晶状態をとる場合には、不定形な孤立分子鎖の場合と異なり、高倍観察で像が不鮮明になっても規則構造として像を認識できるメリットもある。

高分子二次元膜のもっとも優れたモデルは高分子 Langmuir-Blodgett (LB) 膜であろう。そこで結晶性の LB 膜を形成することが知られているイソタクチックポリメチルメタクリレート (it-PMMA) の LB 膜の観察を行った。その結果、it-PMMA が二次元折りたたみ鎖結晶を形成すること、結晶中での約 1.2 nm の分子鎖間の間隔が明瞭に観察可

能であることがわかった¹⁴⁾。さらに、分子の折りたたみ構造、結晶欠陥、結晶間のタイ分子などの構造も明確に観察できることもわかった。すなわち、二次元膜を用いることでタッピングモードで 1 nm 程度の分解能が得られることが確認された。これについては、すでに本誌でも紹介しているのでここでは詳しく触れない¹⁵⁾。本稿では、最近の検討例として PMMA ステレオコンプレックスの超分子構造、およびポリアセチレン、ポリイソシアニドなどのらせん高分子のらせん構造を高倍観察した結果について述べる。

2.1 PMMA ステレオコンプレックス

立体規則性 PMMA である it-PMMA、およびシンジオタクチック PMMA (st-PMMA) からステレオコンプレックスが形成されることは古くから知られている。たとえば it-, st-PMMA をアセトニトリル中で混合すると結晶性の沈殿が生成する。これがステレオコンプレックスである。図 1 (a) に、Challa らが一軸延伸サンプルの X 線回折を基に、提案した PMMA ステレオコンプレックスの分子構造を示す¹⁶⁾。it-PMMA のらせんの回りを st-PMMA のらせんが緩く巻いた二重らせん構造であり、この構造が広く受け入れられてきた。これは、DNA を彷彿とさせる相補的な二重らせんの構造であり、このような構造が汎用の高分子から形成されることは驚きである。PMMA ステレオコンプレックスが長く高分子研究者の注目を集めてきたこともうなずける。しかしながら、ステレオコンプレックスからの X 線散乱はブロードでかつそのスポットの数も限られることから X 線解析だけで明確に構造を決定することは困難であり、構造が確定しているとはいいがたい。そこで、筆者らはステレオコンプレックスを AFM で直接観察し、構造を明確化することを試みた。幸いなことに、ステレオコンプレックスは、LB 法で形成できることが知られており、AFM で高倍観察が期待される。図 1 (c), (d) に、it-, st-PMMA の混合溶液を水面に展開し、水面上で圧縮してステレオコンプレックスを形成させた後、マイカに 1 層移し取って観察した AFM 像を示した¹⁷⁾。左右巻きのスプリング状のものが観察されており、それぞれがステレオコンプレックスの分子である。確かにステレオコンプレックスがらせん構造を形成していることが確認できる。分子間の距離は約 2.4 nm であり、Challa らの二重らせんモデルと一致しているが、外周の st-PMMA のらせんピッチは 0.92 nm と Challa らの二重らせんモデル (1.84 nm) の半分しかない。長く信じられてきた二重らせんモデルの見直しが必要であることがわかる。AFM 観察の結果は、st-PMMA が倍の密度で巻く必要があることを示しており、そうするとステレオコンプレックスのストイキオメトリー (it/st=1/2) を維持できなくなるので、内部の it-PMMA も倍の密度で巻く必要がある。it-PMMA 単体の結晶は、2 本の it-PMMA らせんが互いにねじり合った二重らせんを

図1 (a, b) PMMA ステレオコンプレックスの分子模型 ((a) 二重らせんモデル, (b) 新たに提案している三重らせんモデル). (c, d) PMMA ステレオコンプレックス LB 膜の AFM 位相像 (c), およびその拡大像 (d). 文献 17 から一部変更して作製. 版權 2007 年 Wiley-VCH.

基本単位とする結晶であることが知られており¹⁸⁾, 筆者らも LB 膜を用いた AFM 観察でこの構造を確認している¹⁴⁾。したがって, ステレオコンプレックス中の 2 倍の密度をもつ it-PMMA の構造として, この二重らせん構造をもってするのが素直であろう。図 1 (b) に, こうして作製した三重らせんモデルを示した。PMMA ステレオコンプレックスの構造は, 3 分子が完全にねじりあった三重らせん構造ではなく, it-PMMA 二重らせんが st-PMMA のらせんの中に包接された芯/鞘の包接錯体の構造である。なお, st-PMMA は少量の溶媒分子を取り込んで結晶化することが知られており¹⁹⁾, 三重らせんモデル中の st-PMMA の構造は, st-PMMA-溶媒分子結晶中の st-PMMA のらせん構造に近い。すなわち, 本三重らせんモデルは it-PMMA, st-PMMA とともに, それぞれの単体が形成する結晶中の安定構造を組み合わせでできた素直なモデルであると言える。

2.2 ユニホームポリマーからなる PMMA ステレオコンプレックス

PMMA ステレオコンプレックスは, 高分子が形成する多重らせんの理想的なモデルである。原料の it-PMMA, st-PMMA の分子量を変えて, 得られるステレオコンプレックスの構造を系統的に観察し, 多重らせんがどのように形成されているのかを明らかにすることを試みた²⁰⁾。原料のポリマーに分子量分布があると挙動を明確に知るのが困難なため, 畑田, 北山, 右手らによって検討されてきた, 特定の重合度の分子だけを超臨界流体クロマトグラフで分取した分子量分布のない“ユニフォームポリマー”を用いることにした²¹⁾。図 2 には, it-PMMA 22 量体 (it22), st-PMMA 44 量体 (st44) から形成させた SC の AFM 像を

図2 (a) ユニフォーム it-PMMA 22 量体 (it22), st-PMMA 44 量体 (st44) (it/st = 1/2 重量比) から作製した PMMA ステレオコンプレックスの AFM 位相像。白線がステレオコンプレックスの 1 分子に相当する。 (b) it22/st44, it43/st44, it22/it43/st44 (it22/it43 = 50/50 mol/mol) (いずれも it/st = 1/2 重量比) から作製したステレオコンプレックスの長さ分布。 (c) it22/it43/st44 から形成されるステレオコンプレックスの模式図。文献 20 から一部変更して作製。版權 2008 年 アメリカ化学会。

示した²⁰⁾。長さのそろったステレオコンプレックス (白線) が規則正しくラメラ状に整列しているのがわかる。高分子から多重らせんを形成させる場合, 多数の分子が複雑にからみ合った凝集体を形成する可能性があるが, そうはなら

図3 (a) poly-1D, -1Lの構造式, (b) poly-1がグラファイト上に形成する階層構造(第1層, 第2層)の模式図, (c) poly-1L, -1Dのベンゼン溶液から作成した二次元結晶(第2層)の高倍AFM位相像(下). サイズ: 20×40 nm. 分子構造は, poly-1Lの一軸配向フィルムのX線構造解析から求めた. 文献22から一部変更して作製. 版權2006年Wiley-VCH.

ず, ステレオコンプレックスは明確なサイズもっており, 熱力学的に安定な超分子構造として形成されていることがわかる. なお, 得られたステレオコンプレックスの長さは三重らせんモデルから予想されるものとよく一致している.

系統的に分子量を変えて検討した結果, it-PMMA, st-PMMAのうち, 長さの長いほうがステレオコンプレックス全体の長さを決め, 短いほうはそれを埋めるようにステレオコンプレックスを形成していることがわかった. これは, 三重らせん構造でit-PMMAとst-PMMAが互いにねじりあった三重らせんではなく, 芯/鞘の包接錯体を形成しているためと考えられ, 妥当な挙動である. この結果から, st-PMMAの短いものを使うと, ステレオコンプレックスの長さを評価することで, it-PMMA二重らせんの長さを評価できることがわかる. 図2(c)のようにit-PMMAとして二つの長さの異なるもの(it22, it43)を等モル混合して検討した結果, ステレオコンプレックスは二つ山の分布を示し, その割合は元の混合比率を忠実に再現することがわかった(図2(b)). このことは, it-PMMAが同じ分子量のit-PMMAと選択的に二重らせんを形成し, 異なる分子量からなる二重らせん(図2(c), 右中段)が生成していないことを示している("Molecular Sorting"). 従来, 報告されているMolecular Sortingの例では, モノマー間に水素結合(DNA)や金属配位結合(Helicate)などの特別な相互作用が必須と考えられてきたが, PMMAステレオコンプレックスはvan der Waals力で形成されており, モノマー間にこのような強い相互作用はない. この結果は, 二重らせん構造そのものがトポロジカルな分子量認識能を有していることを示唆していると考えられる. it-PMMA/st-PMMA間が分子量認識されず, it-PMMA二重らせん中のit-PMMA間で分子量が認識されるのは, 前者が芯/鞘の包接錯体であるのに対して, 後者が2分子がねじりあった真の二重らせん構造であるためだと推察している.

以上示したように, AFMによる直接観察は, X線解析で構造を決定するのが困難な複雑な超分子構造に関する知見を得るのに有効であるばかりでなく, 超分子構造の形成メカニズムを知るのにも有効であることがわかる.

2.3 合成らせん高分子

2.3.1 らせんピッチ, らせん巻き方向などのらせん構造の直接観察

高分子のらせん構造は, DNAやタンパク質などの生体高分子が示す高度な生命活動と密接に関係していると考えられており, 近年合成らせん高分子を用いた生体高分子類似のらせん構造の構築, さらに機能材料の開発を目指した研究が活発に行われている. 従来, らせん高分子は円二色性(CD), NMR, X線散乱など, さまざまな手法で検討されてきたが, 高分子のらせんの巻き方向というもっとも基本的な特性を一般的に決定する有用な方法はなかった. もし, 高分子のらせんをAFMで直接観察可能になれば, らせん高分子の研究に大きなインパクトを与えられるものと考えられる.

図3(a)に示した側鎖に光学活性なL-, またはD-アラニンの長鎖エステル基を有するポリフェニルアセチレン(poly-1L, poly-1D)は, 溶液中で主鎖領域に互いに逆方向のCDを示し, 左右逆巻きのらせんを形成している. このポリマーのベンゼン溶液をグラファイト上にスピンキャストし, その後さらに, ベンゼンの蒸気にさらすと, 図3(b)に示すようにグラファイト上に長鎖アルキル基が強く吸着し, らせんを解いた分子が平面状に吸着した層を形成し(1層目), その上に分子がらせん構造を保持したまま二次元状に結晶化することがわかった(2層目)²²⁾. 2層目をAFMで高倍観察した像を図3(c)に示した. poly-1L, poly-1Dでらせんのピッチ(それぞれ 2.34 ± 0.21 nm, 2.47 ± 0.18 nm), 分子間距離(それぞれ 2.13 ± 0.11 nm,

図4 (a, b) THF 溶液から形成させた poly-1D 二次元結晶 (第2層) の高倍 AFM 位相像と、一軸配向フィルムの X 線構造解析から求めた分子構造。 (c, d) (a), (b) をさらにベンゼン蒸気に 12 時間さらした後の poly-1D 二次元結晶 (第2層) の高倍 AFM 位相像と X 線構造解析から求めた分子構造。 サイズ: 90×90 nm (a, c), 20×40 nm (b, d)。 文献 24 から一部変更して作製。 版權 2006 年アメリカ化学会。

2.18±0.10 nm) は誤差範囲で一致しており、らせんの巻き方向 (破線矢印) のみ分子軸 (実線矢印) に対して互いに逆の鏡像関係の構造を形成している。本サンプルの配向フィルムの X 解析から求めた側鎖のらせんのピッチ (2.33 nm), 分子間距離 (1.97 nm) (図 3(c), 分子モデル) は AFM の観察結果とよく一致しており, AFM で確かにポリマーのらせん構造が観察されていることがわかる。

2.3.2 らせん反転の観察

本ポリマーは、溶媒の極性に応じて分子内で側鎖間の水素結合が ON-OFF し、らせんの向きが反転する²³⁾。図 4 (a), (b) には、極性の高いテトラヒドロフラン (THF) を溶媒として用いて作製した poly-1D の二次元結晶の AFM 像を示した²⁴⁾。THF からの場合は、非極性のベンゼンからの場合と異なり、明確に分子鎖が解像して見えていないが、主鎖方向 (実線矢印) に対して、らせんが左巻き (破線矢印) であることがわかる。この構造は、同じポリマーのベンゼン溶液からの場合 (右巻き, 図 3(c) 右) と明らかに異なり、逆巻きの構造をもっている。また、らせんのピッチもベンゼン溶液からの場合に比べ短く (2.19±0.20 nm), これは極性溶媒から作製した配向フィルムの X 線解析から求めたらせんのピッチ (2.11 nm) をよく再現している。

こうして得られた二次元結晶を、非極性溶媒であるベンゼンの蒸気に 12 時間再度さらすと、図 4 (c), (d) に示すとおり、らせんの向きが右巻きに反転し、再びベンゼン型の結晶に戻る。らせん反転を利用することで、一つのポリマーを用いて、表面キラリティーを自在にコントロールできることがわかる。キラル表面は、光学分割や不斉合成の場として使用可能であり、この結果は、一つの基板で任意の光学活性体を分離、合成できる新しいキラル材料を創製できる可能性を示している。

2.3.3 光学活性基をもたないらせん高分子の観察

光学活性な側鎖をもたないらせん高分子は、左右のらせ

図5 (a) アキラルな側鎖を有する poly-2 の構造と形成される二次元結晶の模式図 (左巻き (黒), 右巻き (グレー))。 (b) poly-2 の二次元結晶の AFM 高さ像。 サイズ: 54×63 nm。 (c) (b) の破線部分の高さプロファイルとらせん反転構造の分子モデル。 文献 25 から一部変更して作製。 版權 2007 年アメリカ化学会。

んの等量混合物として存在していると推察されるが、らせんポリマーの検討に有効に用いられる CD でシグナルが検出できないため、実際にどのような構造をとっているのかを知るのが困難である。顕微鏡によるらせん構造の直接観察は、このような不規則な構造を知る上できわめて有効と考えられる。実際、光学活性な置換基をもたない poly-2 (図 5 (a)) から、poly-1 と同様の手法で二次元結晶をグラファイト上に形成させることが可能であった²⁵⁾。図 5 (b) にその高分解能 AFM 像を示す。確かに左右のらせんが混在して存在していることが確認できる。AFM 像 (図 5 (b)) の破線で示した部分は、左右のらせんが反転している部位であるが、その高さプロファイル (図 5 (c)) かららせん反

転部位にも分子が連続して存在していることが確認される。すなわち一分子中に存在するらせん反転部位（ヘリカルリバーサル）が確かに観察されていることになる。実際に観察してみると、ポリアセチレンの場合、ヘリカルリバーサルは少なくとも結晶中では、らせんの主軸を折り曲げることなく直線状に存在するものであることがわかる（図 5(c), 分子モデル）。詳細な観察により、左右らせんの持続長を評価することも可能である。

2.3.4 その他のらせん高分子の観察

この手法は、他のらせんポリマーの観察にも有効であり、poly-1 と同様の置換基をもったポリイソシアニドについても同様の手法でらせん構造を観察している^{26), 27)}。紙面の都合で省略するが、らせんの向きを数えることでらせんの偏りを定量的に評価可能であり、またリビング重合で重合した分子量分布の狭いサンプルがスメクチック液晶相を形成し、グラファイト上でも二次元スメクチック相を形成することも AFM で観察している²⁷⁾。さらに、光学活性なアミジン基とアキラルなカルボキシ基をそれぞれ有するポリマーからアミジニウム/カルボキシレート塩橋を介して形成させた相補の人工二重らせんポリマーのらせん構造も直接観察し、構造を同定可能であった²⁸⁾。

3. おわりに

以上述べてきたように、LB 法や溶媒キャストで作製した二次元膜を用いることで、高分子鎖を 1 nm、あるいはそれ以上の分解能で日常的に観察できることがわかった。高分子の結晶構造、PMMA ステレオコンプレックスの構造、さらにはさまざまならせん高分子のらせん構造を評価できることを示した。このような高分解能がタッピングモードの AFM で達成できる理由については必ずしも明確ではないが、通常考えられているようにカンチレバーの巨視的な 10 nm 径の先端が観察に関与しているのではなく、その先のさらに微小な突起により高分解能を達成しているものと考えられる。タッピング力が小さく、かつ良好に形成された二次元膜を用いることでこの分解能が達成されているものと推察される。

“百聞は一見に如かず” という。高分子の分子鎖レベルの現象を研究する上で AFM による直接観察はきわめて有効な手法であることがわかりいただけたかと思う。しかし、ここで観察している分解能は、走査トンネル顕微鏡や、一般に超高真空中で用いられるノンコンタクト AFM で達成されている無機物や低分子化合物の原子レベルの分解能にははるかに及ばない。今後、カンチレバーの改良や、装置の高性能化により、文字どおり高分子が分子レベルで観察可能になることを期待したい。

謝 辞 筆者らの研究は、科学技術振興機構、ERATO、八島超

構造らせん高分子プロジェクトで実施したものであり、八島栄次名古屋大学教授、櫻井慎一郎博士をはじめ共著者との共同研究である。また、PMMA ユニフォームポリマーを用いた研究は、北山辰樹大阪大学教授、右手浩一徳島大学教授との共同研究であり、ここに記して感謝する。

文 献

- 1) G. Binning, C. Quate, Ch. Gerber: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986)
- 2) S. N. Magonov, D. H. Reneker: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 175 (1997)
- 3) Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.*, **290**, L688 (1993)
- 4) J. Kumaki, Y. Nishikawa, T. Hashimoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321 (1996)
- 5) S. S. Sheiko, M. Möller: *Chem. Rev.*, **101**, 4099 (2001)
- 6) S. Minko, Y. Roiter: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **10**, 9 (2005)
- 7) J. Kumaki, T. Hashimoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4907 (2003)
- 8) M. O. Gallyamov, B. Tartsch, A. R. Khokhlov, S. S. Sheiko, H. G. Börner, K. Matyjaszewski, M. Möller: *Chem. Eur. J.*, **10**, 4599 (2004)
- 9) J. Kumaki, T. Kawauchi, E. Yashima: *Macromolecules*, **39**, 1209 (2006)
- 10) 篠原健一: “高分子鎖 1 本のサイエンス [みる・はかる]”, 1 章, 高分子学会編, エヌ・ディー・エス, 2005
- 11) H. Xu, D. Shirvanyants, K. Beers, K. Matyjaszewski, M. Rubinstein, S. S. Sheiko: *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 206103-1 (2004)
- 12) N. Severin, J. Barner, A. A. Kalachev, J. P. Rabe: *Nano Lett.*, **4**, 577 (2004)
- 13) J. Barner, F. Mallwitz, L. Shu, A. D. Schluter, J. P. Rabe: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1932 (2003)
- 14) J. Kumaki, T. Kawauchi, E. Yashima: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5788 (2005)
- 15) 熊木治郎: 高分子, **54**, 402 (2005)
- 16) E. Schomaker, G. Challa: *Macromolecules*, **22**, 3337 (1989)
- 17) J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Okoshi, H. Kusanagi, E. Yashima: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 5348 (2007)
- 18) H. Kusanagi, H. Tadokoro, Y. Chatani: *Macromolecules*, **9**, 531 (1976)
- 19) H. Kusuyama, M. Takase, Y. Higashihara, H.-T. Tseng, Y. Chatani, H. Tadokoro: *Polymer*, **23**, 1256 (1982)
- 20) J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Ute, T. Kitayama, E. Yashima: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6373 (2008)
- 21) K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, T. Nishiura: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 416 (2004)
- 22) S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1245, (2006)
- 23) K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 8173 (2006)
- 24) S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5650 (2006)
- 25) S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, K. Nagai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7605 (2007)
- 26) T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 708 (2006)
- 27) H. Onouchi, K. Okoshi, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, K. Nagai, J. Kumaki, K. Onitsuka, E. Yashima: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 229 (2008)
- 28) T. Maeda, Y. Furusho, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, K. Okoshi, E. Yashima: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7938 (2008)