バイオミネラリゼーションに学ぶ有機／無機複合体の 設計と合成：高分子およびマグネシウムイオンによる 炭酸カルシウムのモルホロジー制御

Design and Synthesis of Organic/Inorganic Hybrid Materials Inspired by Biomineralization: Morphology Control of Calcium Carbonate Thin Films using Polymers and Mg^{2+} Ions

西村 達也

東京大学大学院工学系研究科
〒113-8656
東京都文京区本郷 7-3-1

Tatsuya NISHIMURA
School of Engineering, The University
of Tokyo

Department of Chemistry and
Biotechnology, School of Engineering,
The University of Tokyo, Hongo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

伴野 秀和

産業技術総合研究所
〒305-8569
つくば市小野川 16-1

Hidekazu TOMONO
National Institute of Advanced
Industrial Science and Technology
(AIST)

Onogawa 16-1, Tsukuba 305-8569,
Japan

加藤 隆史

東京大学大学院工学系研究科
〒113-8656
東京都文京区本郷 7-3-1

Takashi KATO
School of Engineering, The University
of Tokyo

Department of Chemistry and
Biotechnology, School of Engineering,
The University of Tokyo, Hongo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

朱 方捷

東京大学大学院工学系研究科
〒113-8656
東京都文京区本郷 7-3-1

Fangjie ZHU
School of Engineering, The University
of Tokyo

Department of Chemistry and
Biotechnology, School of Engineering,
The University of Tokyo, Hongo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

灘 浩樹

産業技術総合研究所
〒305-8569
つくば市小野川 16-1

Hiroki NADA
National Institute of Advanced
Industrial Science and Technology
(AIST)

Onogawa 16-1, Tsukuba 305-8569,
Japan

論文要旨：真珠層や歯、骨に代表されるバイオミネラルは複雑な構造をもつ高強度の有機無機複合体である。この形成過程において、生体高分子と無機イオンの相互作用が精密な結晶化にとって重要な要素である。本稿では、バイオミネラリゼーションに学び、高分子を用いる有機無機複合材料の開発について述べる。我々はポリアクリル酸存在下、不溶性高分子を用いる炭酸カルシウム薄膜結晶の形成を開発してきた。ここでは、実験と分子シミュレーションとの組み合わせについても紹介する。例えばマグネシウムイオン存在下、炭酸カルシウム結晶前駆体の分子動力学計算を行い、マグネシウムイオンが炭酸カルシウムの結晶化を阻害している様子が計算された。これらの研究はバイオミネラルの形成過程にならう手法によって、新しい複合材料を開発するアイデアにつながると期待される。

Abstract: Biominerals such as nacre of shells, teeth, and bones are organic/inorganic hybrids with complex structures that possess high functionality. In biomineralization, the interactions between biomacromolecules and inorganic ions are essential for the precise control of mineralization. This review focuses on the development of organic/inorganic hybrid materials using polymers through an approach inspired by biomineralization. We have developed the formation of thin-film CaCO_3 by using insoluble polymer matrices in the presence of poly(acrylic acid). Here, the combination of experimentation and molecular simulation is also introduced. Molecular dynamics (MD) simulation of the CaCO_3 precursor suggests that the transition of amorphous calcium carbonate (ACC) to crystals is suppressed in the presence of Mg^{2+} ions. These studies provide useful ideas for the development of hybrid materials through biomimetic approaches.

Key words: biomineralization, organic/inorganic hybrids, crystallization, molecular dynamics study

1 はじめに

歯や骨などの生体内に形成するバイオミネラルは有機/無機複合体であり、精緻な構造に由来する優れた靱性、硬度を有している^{1, 2)}。このプロセスは多糖やタンパクが自己組織的に形成する集合構造をテンプレートとして利用しているため複雑な構造を可能としている。このテンプレートの中で水溶性タンパクが無機結晶の結晶成長を精密に制御しており、結晶形、サイズ、配向がそろった無機結晶が形成され、人工では真似の出来ない構造のバイオミネラルが形成される。天然のバイオミネラルが有する複雑な構造・強度など優れた特性はどのようにして獲得したのか、またこれらの特徴を人工の複合材料の開発にどのように活かすことができるか、これまでに様々な分野の研究者が取り組んでおり^{3, 4)}、近年の顕微鏡や遺伝子工学の進歩のおかげで、分子レベルの詳細な形成機構が分かってきた⁵⁾。本稿では、バイオミネラルの形成メカニズム：バイオミネラリゼーションの理解とそれを模倣した人工の複合材料の開発について最近の研究例を紹介する。

2 貝殻真珠層におけるバイオミネラルの形成機構

Fig. 1 に貝殻真珠層の形成機構を示す⁶⁾。水溶性・不溶性の生体高分子によって作られた層状のテンプレート

Fig. 1 SEM image and schematic illustration of a fractured surface of the nacre of seashell.

の隙間に炭酸カルシウム（アラゴナイト）が結晶方位をそろえながら成長する。この層状構造のために真珠層は単結晶に比べ、約3,000倍の破壊強度を有している⁷⁾。また、構成する炭酸カルシウム薄膜1層の厚みが光の波長に近く、干渉によって独特の真珠光沢を発現するため、宝飾品としての価値も高い。真珠層内の炭酸カルシウム薄膜は真珠の色や光沢に大きく影響を及ぼすため、真珠の品質向上を目的にその形成機構の解明が望まれてきた⁸⁾。2010年、鈴木・長澤らはアコヤ貝真珠層からアラゴナイト結晶に吸着するタンパクの単離に成功し、新規なタンパクPifの同定を報告している⁹⁾。このタンパクは、アラゴナイトと結合する部位を有しており、同時にテン

連絡者：加藤 隆史
E-mail: kato@chiral.tu-tokyo.ac.jp

プレートとなる生体高分子のキチンマトリクスとの選択的な結合部位を有している。Pifにブロック状に導入された機能部位（キチン結合部位およびアラゴナイト結合部位）の協調効果によって、アラゴナイトが成長していることが明らかにされた。さらに試験管の中、キチンマトリクス上に単離したPifを含んだ炭酸カルシウム過飽和溶液を滴下したところ、結晶軸がそろった薄膜状アラゴナイトが得られ、Pif単独でアラゴナイト核の形成を誘起していることが確かめられた。このような複数の機能部位がつながった構造は甲殻類外骨格に含まれているタンパクCAP-1にもみられる特徴である¹⁰⁾。これらのタンパクは高分子マトリクス（ α -キチン）と特異的に吸着し固定されるため、炭酸カルシウムと高分子の界面をつなぐ糊のような役割を果たしていると考えられている。

このようにバイオミネラルの形成機構は、高分子マトリクスと水溶性添加物の2種類の有機物を巧みに利用している。我々はこのバイオミネラルの形成機構に学び、可溶性高分子と高分子マトリクスを共に用い、薄膜状炭酸カルシウム／有機高分子複合体の作製に成功してきた (Fig. 2)¹¹⁾。極性官能基を豊富に持つ水に不溶な高分子

Fig. 2 CaCO_3 thin film crystals formed on polymer matrices in the presence of acidic polymer additives. (b) SEM image and (c) POM image of thin-film CaCO_3 . Chemical structure of (d) insoluble polymer matrices and (e) soluble polymer additives.

マトリクス（例えばセルロースやキチンなどの多糖、ポリビニルアルコール (PVA) など）と、結晶成長溶液に溶けて結晶成長を制御する水溶性高分子（ポリアクリル酸 (PAA) や酸性タンパクなど）とを組み合わせると、酸性高分子によって炭酸カルシウム前駆体（アモルファス炭酸カルシウム Amorphous Calcium Carbonate: ACC）が溶液中で形成し、マトリクスに吸着される。そこから炭酸カルシウムの結晶成長がマトリクスの内部で放射状に始まり、大きさ数百マイクロメートルの薄膜結晶が得られる。用いる高分子マトリクスや水溶性高分子の種類・組み合わせを様々に変化させることにより、薄膜結晶の表面モルホロジー、多形、配向、大きさを制御することができる¹²⁾。

3 高分子マトリクスによる表面モルホロジーの制御と外部刺激によるイメージの書き込み

キチンやセルロースなどの多糖がバイオミネラルのテンプレートとして利用されているのは、これらが酸性高分子などの結晶成長を制御する分子と相互作用する極性官能基を持ちながら、水素結合などによって水に不溶なヒドロゲルを形成しているためである。合成高分子のPVAも水酸基を豊富に持ち、かつ、熱処理による高分子結晶化によって水に不溶なヒドロゲルとなることが知られている。この熱処理による高分子マトリクスの結晶化は熱処理条件によって変化し、PVAマトリクスの水に対する膨潤挙動をコントロールできる。PVAヒドロゲルを用いて、ポリアクリル酸存在下、炭酸カルシウムの過飽和溶液に浸漬すると、マトリクス内部に薄膜結晶が得られる (Fig. 3a)¹³⁾。興味深いことに、薄膜結晶の表面モルホロジーがPVAマトリクスの熱処理条件に依存して、変化することが明らかになった (Fig. 3b)。炭酸カルシウム結晶成長の速度と、カルシウムイオンのマトリクス内部の拡散速度との関係によって同心円状パターン構造が形成している。この結果を基に、光2量化部位を導入したPVAマトリクスを合成し、マトリクスに露光した光イメージを炭酸カルシウム薄膜によって固定化することにも成功している (Fig. 3c)¹⁴⁾。

Fig. 3 SEM images of thin-film CaCO_3 formed on PVA matrices. (a) annealing 10 min, (b) annealing 30 min, and (c) photo-crosslinkable PVA.

4 薄膜状複合体のさらなる構造制御： Mg^{2+} イオンの効果と形成機構の解明

炭酸カルシウムは熱力学的に安定なカルサイト、準安定相のアラゴナイト、バテライトの3つの多形を有する。バイオミネラルではタンパクによって多形が制御されており、軟体動物の真珠層ではアラゴナイトが選択的に形成される¹⁵⁾。炭酸カルシウム薄膜の多形制御は、良質な材料を開発する上で重要であるため、人工系においても、アラゴナイト薄膜の選択的な合成が注目を集めてきた¹⁶⁾。たとえば、PAA 存在下、PVA マトリクスを用いて得られる薄膜はアラゴナイトである。これは、PVA マトリクス内に形成する PVA 結晶ドメインがアラゴナイト核を誘起・安定化するためと考えられている^{13, 17)}。

一方、 Mg^{2+} イオンは酸性高分子と同様に炭酸カルシウム結晶成長・核形成に大きな影響を及ぼし、アラゴナイトを誘起することが知られている¹⁸⁾。また、海洋のバイオミネラリゼーションにおいても、酸性タンパクや水溶性有機物に加え、 Mg^{2+} イオンが炭酸カルシウムの形成機構に密接に関与しており、 Mg^{2+} イオンの効果を理解することは重要である。ここでは可溶性高分子の代わりに、 Mg^{2+} イオンを結晶成長制御物質として用いた薄膜状の有機/無機複合体の作製について、さらに分子動力学シミュレーションを用いて予測される炭酸カルシウム結晶前駆体 (ACC) に及ぼす Mg^{2+} イオンの効果について詳細を述べる¹⁹⁾。

Mg^{2+} イオンの存在下、塩化カルシウム溶液に PVA マトリクスを浸漬し、炭酸アンモニウムの昇華法を用いて炭酸カルシウムの結晶成長したところ、PVA マトリクスの中に厚み 1 μm 、大きさ 500 μm 程度の薄膜状 CaCO_3 結晶が得られた (Fig. 4)。偏光顕微鏡を用いて観察すると得られる薄膜結晶は十字の消光を示した。表面は樹状の凹凸構造がみられ、この薄膜が拡散律速で得られた事が示唆された。断面の走査型電子顕微鏡観察より、この薄膜結晶は直径数十ナノメートルの結晶がマトリクスの内部で集合している事がわかった。

Fig. 4 (a) Polarized optical micrograph, (b) SEM image (top view), and (c) SEM image of the cross-section of the CaCO_3 thin films grown on the PVA matrices (annealed for 10 min) in the presence of Mg^{2+} (5 mM).

IR 測定からは、結晶中の CO_3^{2-} 振動に由来する 1491 cm^{-1} (ν_3 , 非対称伸縮振動), 859 cm^{-1} (ν_2 , 面外変角振動), 715 cm^{-1} (ν_4 , 面内変角振動) と 701 cm^{-1} (ν_4) のピークが観察され、これらのピークから、薄膜の多形はアラゴナイトであることが示唆された (Fig. 5a)。Raman スペクトル (Fig. 5b) において、 1085 cm^{-1} (ν_1 , 対称伸縮振動) と 206 cm^{-1} (格子振動) にアラゴナイトのピークを観察した。誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES) を用いて得られた薄膜結晶の Mg^{2+} 含有量を調べたところ、薄膜の Mg^{2+} 含有量は $0.38 \pm 0.01\text{ mol}\%$ であった。アラゴナイトの結晶格子には Mg^{2+} イオンが取り込まれにくいいため、結晶成長溶液中に Mg^{2+} イオンが Ca^{2+} イオンの約半分ほど含まれているにもかかわらず、得られた炭酸カルシウム薄膜結晶からは Mg^{2+} イオンがほとんど含まれていない。また、薄膜結晶の結晶配向を調べるため、X 線回折測定を行った (Fig. 5c)。面外測定の結果より、アラゴナイトの (130) 面がマトリクスに対して平行に配向していることがわかる。しかし面内測定から得られる回折パターンにおいては、顕著な配向性は観察されず、マトリクス内部で放射状に成長していることがわかった。

その他の様々な金属イオン (Na^+ , Li^+ , Sr^{2+} イオン) を用いて同様の実験を行ったが、炭酸カルシウムの薄膜はほとんど観察されず、粒状の結晶 (カルサイト) が得られた。 Zn^{2+} イオンは炭酸カルシウム結晶成長を阻害

Fig. 5 (a) IR spectrum, (b) Raman spectrum, and (c) Out-of-plane and in-plane XRD patterns of the CaCO_3 thin films grown on the PVA matrices (annealed for 10 min) in the presence of Mg^{2+} (5 mM). The standard powder diffraction data of aragonite (extracted from Powder Diffraction File Card No. 41-1475) are supplemented below.

し、カルサイト結晶の生成が抑えられたが、濃度を変化させても薄膜は得られず、薄膜状炭酸カルシウム結晶が得られるのは Mg^{2+} イオンのみであった。

Mg^{2+} イオンの濃度変化に伴って、得られる炭酸カルシウム薄膜も変化する (Fig. 6)。 Mg^{2+} イオンが存在しないと、PVA マトリックスの表面には菱面体の結晶 (カルサイト) が析出する。PVA マトリックス単体には炭酸カルシウムの結晶成長を制御出来ないことを示している。 Mg^{2+} イオンの増加とともに、表面モルホロジーが細かくなり (Fig. 6e)、さらに 50 mM まで増加すると同心円状のパターン構造が明瞭に観察された (Fig. 6f)。これらの変化は、拡散律速によるパターン構造の変化に類似しており、 Mg^{2+} イオンの増加に伴い炭酸カルシウムの結晶成長の速度が遅くなったために、このような変化がみられたと考えられる。

これらの結果より、炭酸カルシウム薄膜状結晶が形成した理由として、結晶成長溶液中において炭酸カルシウム結晶前駆体の凝集や結晶化が Mg^{2+} イオンにより阻害され、かつ、PVA マトリックスがアラゴナイト核形成を促進し、結晶成長溶液よりも PVA ゲル内における結晶成長が優先的に起こったためと考えられる。

薄膜形成実験の結果を検証するにあたり、 Mg^{2+} イオンの役割を定性的に明らかにすることが重要である。そこで溶液中に形成されるアモルファス状の前駆体微粒子に注目した。結晶の核生成頻度やその多形は前駆体の構造と関係している可能性が指摘されている²⁰⁾。したがって、 Mg^{2+} イオン添加が前駆体構造に及ぼす影響を調べることで、薄膜形成実験における Mg^{2+} イオンの役割を明らかにするためのヒントが得られるものと期待される。前駆体がアモルファス炭酸カルシウム (ACC) と同じ構造を持つと仮定し、ACC 構造の Mg^{2+} イオン添加依存性を分子動力学 (Molecular Dynamics, MD)

シミュレーションにより調べた²¹⁾。

ACC 中の Ca^{2+} イオンおよび CO_3^{2-} イオンに働く相互作用は Raiteri らが提案したモデルを用いて計算した²²⁾。このモデルは CO_3^{2-} イオンを剛体近似したシンプルなものであるが、カルサイトおよびアラゴナイトの構造とそれらの熱力学的安定性をよく再現するため、ACC 中の結晶類似構造を調べる本シミュレーション研究の目的に適している^{19, 21)}。このモデルにおける Ca^{2+} イオンおよび CO_3^{2-} イオンと Mg^{2+} イオン間の相互作用は、Tomono らが最近提案した Mg^{2+} イオンモデルを用いて計算した¹⁹⁾。シミュレーション系として、420 個の正イオン (Ca^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンの総数) と 420 個の CO_3^{2-} イオンからなる三次元周期境界条件を課した立方体を用いた (Fig. 7a)。ACC の構造は正イオンと CO_3^{2-} イオンを系の中にランダムに配置し、体積を一定にして系を 10000 K に 1 ナノ秒間加熱することによりイオン配列構造を緩和させた。次に、系を 300 K に急冷することによりその構造をアモルファス化した。こうして得られた ACC に対して 1 気圧の MD シミュレーションを 1 ナノ秒間行い、そのデータを使って構造解析を行った。系の Mg^{2+} イオンモル分率 (f_{Mg}) は 0~1 の間を 0.25 刻みにとり、それぞれに対して独立にシミュレーションを行った。ACC の構造は、正イオン間距離 (r) の相関関数 $g(r)$ と最近接する 3 つの正イオンがつくる角度 (θ) (Fig. 7b) の相関関数 $P(\theta)$ を用いて解析した。 $g(r)$ は

Fig. 6 (a–c) Polarized optical micrographs and (d–f) SEM images of the CaCO_3 crystals grown on the PVA matrices (annealed for 10 min) in the presence of Mg^{2+} : (a, d) 0 mM; (b, e) 20 mM; (c, f) 50 mM.

Fig. 7 (a) Illustration of the CaCO_3 system used in this study. (b) The definition of θ formed by the three nearest neighbor atoms of the cationic ions. (c) $P(\theta)$ and $g(r)$ for ACC, calcite, aragonite, and vaterite. (巻頭カラー写真参照)

ACC 構造の長距離秩序を、そして $P(\theta)$ は短距離秩序 (局所構造) を評価するために用いた。

Fig. 7c に、各 f_{Mg} に対する ACC およびカルサイト、アラゴナイト、バテライトの $g(r)$ と $P(\theta)$ を示す。 $P(\theta)$ 中の破線は、イオンが完全にランダム分布している場合の理論曲線 ($=1/2\sin\theta$) を表す。 $g(r)$ を結晶と比較する限り、ACC 構造は結晶のような高い長距離秩序性を持たない。しかし、 $f_{\text{Mg}}=0$ では第1ピークと第2ピークの出現距離がバテライトとほぼ同じである。このことは、純粋な ACC はバテライトに近い長距離構造を持つことを意味する。また $P(\theta)$ を見ると、 $f_{\text{Mg}}=0$ の ACC では 60° と 90° 付近に鋭いピークが出現している。結晶の $P(\theta)$ では、バテライトのみに 60° 付近の鋭いピークが現れるので、純粋な ACC は局所構造もバテライトに近いと結論付けられる。しかし、 f_{Mg} が上昇するにつれて、 $g(r)$ の第1ピークと第2ピークが短距離側にシフトした。このことは、 Mg^{2+} イオン添加によりバテライトに類似した長距離秩序構造ができにくくなったことを意味する。また、 f_{Mg} が上昇するにつれて $P(\theta)$ の 60° ピークが減少した。このことは、 Mg^{2+} イオン添加によりバテライトに類似した局所構造ができにくくなり、ランダム配列の構造に近づいたことを意味する。以上より、 Mg^{2+} イオン添加は ACC 中の結晶類似構造、特にバテライト類似構造の形成を抑制すると結論付けられる。同様な解析結果は他のイオンモデルを用いたシミュレーションでも得られることを確認している。ACC の構造が結晶に近ければ近いほどそこから核生成が起こりやすくなると仮定すると、シミュレーション結果から Mg^{2+} イオン添加により結晶核生成が起こりにくくなることが予測される。

以上のシミュレーション結果を踏まえ、薄膜形成機構を考察する。 Mg^{2+} イオンの添加により溶液中の結晶前駆体の結晶類似構造形成が抑えられるため、溶液中での結晶核生成が起こりにくくなる。一方、 CaCO_3 結晶核生成または結晶成長を促進する効果を持つ PVA マトリクス内での結晶核生成と成長が優先的に進行し、その結果として薄膜状結晶が形成されたと考えられる。

5 まとめと今後の展望

本稿では、生体のものづくり、バイオミネラリゼーションに学ぶ有機無機複合体の合成について述べた。生体は多糖やタンパクを用いて無機結晶の結晶成長を制御している。近年、様々な分野の研究者によって、その働きが分子レベルで解明されており、機能部位を複数有するタンパクが生体高分子テンプレートと無機結晶との糊の役割を果たしながら結晶成長を精密にコントロールしてい

る様子が明らかにされてきた。また、バイオミネラリゼーションに学び、高分子マトリクスと結晶成長制御 (高分子の組み合わせによる炭酸カルシウム薄膜結晶の構築が行われている。結晶成長制御分子として Mg^{2+} イオンを用いた実験では、炭酸カルシウム薄膜結晶が得られることが実証され、初期段階に形成する結晶前駆体内部において Mg^{2+} イオンが炭酸カルシウムの局所秩序構造の形成を阻害し、前駆体を安定に存在させていることが実験と分子動力学計算の両面から示唆された。これらの知見は、バイオミネラルの理解を深め、より環境にやさしい人工の有機/無機複合体の開発につながる。さらに、新しい機能性制御分子をデザインすることができればバイオミネラルを超える機能を有する複合体の開発も期待される。そのためにも今後も様々な分野の研究者が協力してこの問題に取りかかる必要があり、現在もその努力が続けられている²³⁾。

本稿で紹介した研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「融合マテリアル：分子制御による材料創成と機能開拓」(No. 2206) の助成 (No. 22107003 (TK), No. 22107004 (HN)) により行われたものである。

参考文献

- 1) S. Mann, *Biomaterialization Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry* (Eds: R. G. Compton, S. G. Davies, J. Evans), Oxford University Press, Oxford 2001.
- 2) H. A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomaterialization*, Oxford University Press (1989).
- 3) 加藤隆史監修, バイオミネラリゼーションとそれに倣う新機能材料の創製, シーエムシー (2007).
- 4) T. Kato, A. Sugawara, N. Hosoda, *Adv. Mater.*, **14**, 869 (2002).
- 5) E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Science*, **323**, 1455 (2009).
- 6) *Biomaterialization*, (Ed. E. Bäuerlein) Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- 7) a) K. Okumura, P. -G. de Gennes, *Eur. Phys. J. E*, **4**, 121 (2001); b) A. P. Jackson, J. F. V. Vincent, R. M. Turner, *Proc. R. Soc. Lond. B*, **234**, 415 (1988).
- 8) N. Watabe and K. M. Wilbur, *Nature*, **188**, 334 (1960).
- 9) M. Suzuki, K. Saruwatari, T. Kogure, Y. Yamamoto, T. Nishimura, T. Kato, H. Nagasawa, *Science*, **325**, 1388 (2009).
- 10) a) H. Inoue, N. Ozaki, H. Nagasawa, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **65**, 1840 (2001); b) A. Sugawara, T. Nishimura, Y. Yamamoto, H. Inoue, H. Nagasawa, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2876 (2006); c) Y. Yamamoto, T. Nishimura, A. Sugawara, H. Inoue, H. Nagasawa, T. Kato, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 4062 (2008);

- d) H. Kumagai, R. Matsunaga, T. Nishimura, Y. Yamamoto, S. Kajiyama, Y. Oaki, K. Akaiwa, H. Inoue, H. Nagasawa, K. Tsumoto, T. Kato, *Faraday Discuss.*, **159**, 483 (2012).
- 11) a) T. Kato, T. Sakamoto, T. Nishimura *MRS Bulletin*, **35**, 127 (2010); b) 加藤隆史, 化学と工業, **60**, 516 (2007); c) T. Kato, T. Suzuki, T. Irie, *Chem. Lett.*, **186** (2000).
- 12) a) A. Sugawara, T. Ishii, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5299 (2003); b) T. Sakamoto, A. Oichi, A. Sugawara, T. Kato, *Chem. Lett.*, **310** (2006).
- 13) T. Sakamoto, A. Oichi, Y. Oaki, T. Nishimura, A. Sugawara, T. Kato, *Cryst. Growth Des.*, **9**, 622 (2009).
- 14) T. Sakamoto, Y. Nishimura, T. Nishimura, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5856 (2011).
- 15) L. Addadi, and S. Weiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 153 (1992).
- 16) a) A. Sugawara, T. Kato, *Chem. Commun.*, **487** (2000); b) A. Sugawara, T. Kato, *Compos. Interfaces*, **11**, 287 (2004).
- 17) N. Hosoda, A. Sugawara, T. Kato, *Macromolecules*, **36**, 6449 (2003).
- 18) R. Liu, X.-R. Xu, Y.-R. Cai, A.-H. Cai, H.-H. Pan, R.-K. Tang, K.-W. Cho, *Cryst. Growth Des.*, **9**, 3095 (2009).
- 19) F. Zhu, T. Nishimura, T. Sakamoto, H. Tomono, H. Nada, Y. Okumura, H. Kikuchi, T. Kato, *Chem. Asian J.*, **8**, 3002 (2013).
- 20) F. C. Meldrum, R. P. Sear, *Science*, **322**, 1802 (2008).
- 21) H. Tomono, H. Nada, F. Zhu, T. Sakamoto, T. Nishimura, T. Kato, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 14849 (2013).
- 22) P. Raiteri, J. D. Gale, D. Quigley, P. M. Rodger, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5997 (2010).
- 23) 加藤隆史, 高分子, **60**, 685 (2011).