

高分子論文集

別刷

KOBUNSHI RONBUNSHU

*Japanese Journal of
Polymer Science and Technology*

Volume 73 Number 6 2016

高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 73, No. 6, pp. 491—504 (Nov., 2016)

〔総合論文〕

ポリマー1分子の直視
高分子鎖一本の構造とダイナミクスのイメージング

篠原 健一

 高分子学会

THE SOCIETY OF POLYMER SCIENCE, JAPAN

〔総合論文〕

ポリマー1分子の直視
高分子鎖一本の構造とダイナミクスのイメージング

篠原 健一*1

(受付 2016 年 6 月 1 日・審査終了 2016 年 8 月 3 日)

(早期公開 2016 年 10 月 6 日・DOI:10.1295/koron.2016-0034)

要 旨 1分子の直接観測は、分子の構造と機能に関する理解を深化させる。筆者は、これまでにポリマー1分子のイメージング研究を走査プローブ顕微鏡法や全反射型蛍光顕微鏡法などを駆使して展開している。たとえば高速原子間力顕微鏡法で、低密度ポリエチレン(LDPE)長鎖分岐構造の直接計測、変性SBRポリマー鎖一本の構造とダイナミクスの解析に成功した。また、キラルらせん高分子鎖一本の高次構造と動態を明らかにした。さらに、高分子鎖一本のルールに沿って分子がゆらぎながら歩行する人工生命的機能を発見した。全反射型蛍光顕微鏡法では、 π 共役系主鎖構造を有するポリマー1分子の蛍光スペクトルが秒のオーダーでゆっくりと変化する動的な発光現象を見いだした。

1 ポリマー1分子の直視

高分子は優れた物性を有する有用な物質であり、人類にとって文明を維持発展させるために不可欠な材料である。ところが、高分子は一般に、その構造が動的である上に多様なため、非常に複雑で、分子レベルの構造と機能の関係を議論することが難しい。すなわち、「どの様な高分子(ポリマー)の構造が如何なる機能を発揮しているのか?」という問に対して、これまで直接分子レベルで答えることが難しかった。そこで筆者は、もしポリマー1分子の構造と機能を直接観測することができれば、仮定や推測なしに高分子の構造と機能の関係を議論できると考えた¹⁾。また筆者らの研究グループ以外においても、合成高分子鎖の直接観察の研究はポリマーの本質に迫る基礎科学として精力的に展開がなされている^{2),3)}。

一方、生命体は人類の英知を遙かに凌駕した機能体であることに疑う余地はない。生体高分子であるタンパク質は、生命機能の発現に重要な役割を担っている。タンパク質が有する卓越した柔軟な機能は、熱によってゆらぎながら水中でタンパク質が形成しているしなやかな高次構造によって発現していると考えられている。そこで、合成高分子にタンパク質のような高次構造やその組織体を液中で形成させることができれば、人工生命的機

能を有し、かつ安定性を適度に併せもつポリマーを創製できるのではないかと考えた。

近年、生物物理学の分野では、生体高分子の1分子イメージング研究によってタンパク質などの有する機能の理解が進んでいる^{4)~6)}。これらのバイオ研究に触発された筆者は、生物物理学などの異分野の研究者と共同でポリマー1分子のイメージング研究を開始し、これまでに種々のポリマーを合成してこれら高分子鎖一本の構造と機能を探索してきた。ここで、分子性物質の最小単位である1分子をイメージングする装置として、走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)また全反射型蛍光顕微鏡(TIRFM)を用いた。顕微鏡は必要に応じてポリマー観測仕様に改造あるいは新規に製作し、合わせて観測・解析方法を開発した^{7),22)}。その結果、試料中に膨大な数の分子が存在する平均場の測定(NMRなど)では、平均値に埋もれて見えない、高分子鎖の微細構造や高次構造^{8)~10)}、ユニークな蛍光特性^{11)~14)}、そして高分子鎖一本一本が有する個性と液中のマイクロブラウン運動に基づくダイナミクス^{15)~18)}を直接観測することに成功した。現在、ポリマー鎖がゆらぎながら動作する人工生命機能を創成する研究を展開している。また、ポリマー1分子のイメージング技術の産業への普及にも努めている。

2 低密度ポリエチレン長鎖分岐の直接計測

ポリマー材料の物性は高分子鎖の構造と強く相関しており、分岐構造を有する場合には分岐鎖長や分岐数など

*1 北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科マテリアルサイエンス系物質化学領域 (☎923-1292 能美市旭台1-1)

の微細構造によって材料物性は大きく変化する。しかしながら、高分子の構造が複雑であることと同時に分析法の限界から、とくにポリエチレンの長鎖分岐 (LCB) の微細構造は未解明であった。そこで本研究では、ポリエチレン LCB 構造の解明を目的とした。

具体的には、チューブラー法やベッセル法で製造された低密度ポリエチレン (LDPE) の高分子鎖一本の構造をポリマー用高速原子間力顕微鏡 (ポリマー高速 AFM, 高速原子間力顕微鏡・NVB500 (Olympus, Tokyo, Japan) を改造) によって液中タッピング (間欠接触ダイナミック) モードでイメージングし⁷⁾、ポリマー 1 分子中に存在する LCB の長さ、分岐点の位置と分岐点間隔を直接観測した。Figure 1 に、チューブラー法で製造された LDPE (分別試料, $M_w: 1.99 \times 10^5$, $M_w/M_n: 1.2$) の 1 分子イメージング (上) と構造解析の結果 (下) を示す¹⁹⁾。試料は、ポリマーの熱キシレン溶液 (120°C) をマイカ基板の上にスピんキャストすることで調製し、デカメチルテトラシロキサン (DMTS) を観測溶媒として 25°C で AFM イメージングした。また本ポリマーは、従来の分析法 (SEC-MALLS- $[\eta]$) より 1 分子中に平均 3.4 本の LCB の存

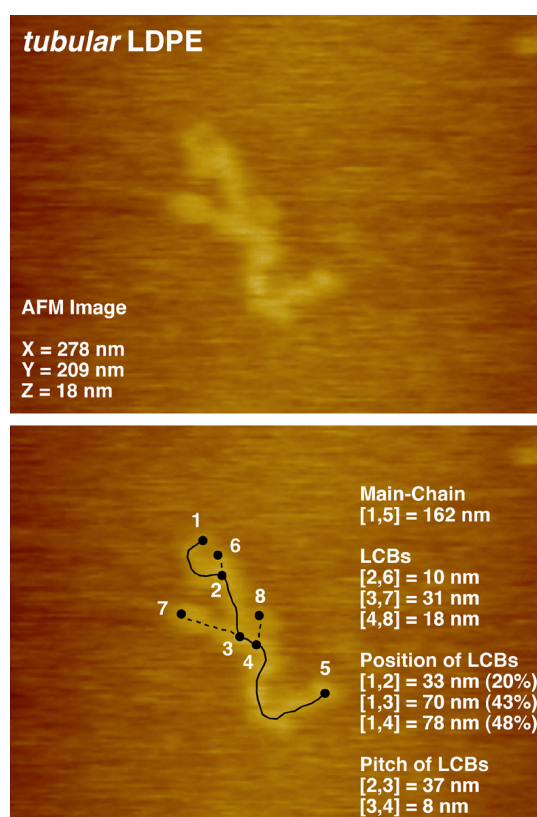


Figure 1. (Color online) Single-molecule imaging of a low density polyethylene (LDPE), and direct observation of the long-chain branch (LCB) structure in a LDPE. The number, the length and the position of LCB were measured directly by a fast-scanning atomic force microscope (AFM) at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ under an organic solvent.

在が推定されている。そして 1 分子イメージングの結果、分岐構造の観測に成功し、分子サイズなどからポリマー 1 分子であることが確認された。さらに、1 分子中の鎖末端と分岐点にナンバリングして各々の間隔を計測したところ、162 nm の主鎖に 3 本の LCB が確認され、各 LCB の長さは 10, 31, 18 nm と計測された。また各 LCB の位置は主鎖末端から 33, 70, 78 nm にあり、LCB 間隔は 37 および 8 nm であった。本研究で LCB は直接計測できることが実証された²⁰⁾。

3 EP ゴムポリマー鎖一本のダイナミクス⁷⁾

耐候性と耐水性に優れたゴム材料として EP ゴム (EPR, エチレン-プロピレン共重合体) がある。本研究では、EP ゴムのポリマー鎖一本の構造とダイナミクスをイメージングした。まず、プロピレン含有率 53 wt% のコポリマー ($M_w=1.78 \times 10^5$, $M_w/M_n=11.7$) (Figure 2(a)) を用いて希薄キシレン溶液からマイカ基板の上に分散した状態で吸着させ、デカメチルテトラシロキサン中 25°C でタッピングモード AFM イメージングした (Figure 2(b))。その結果、170 nm 程度の長さの紐状構造体が観測され、構造動態から高分子鎖一本であると考察された。解析の結果、その高さはグロービュールの箇所では約 2 nm であった。また、細い紐状に観測された箇所では高さは 0.5 nm 以下であり、分子モデルに基づき一本鎖であると考察された。

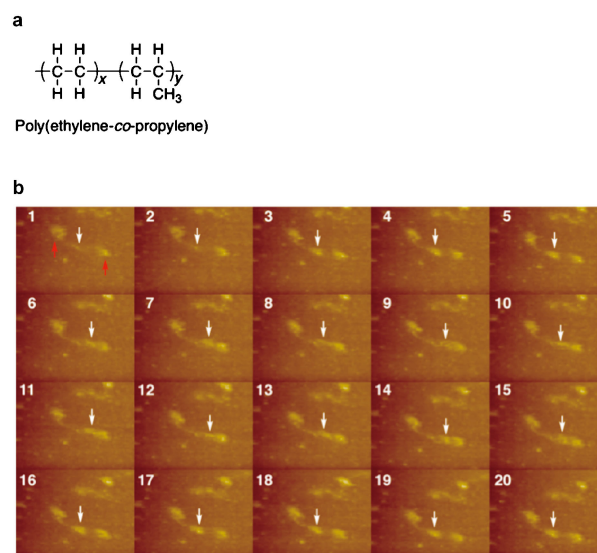


Figure 2. (Color online) (a) Chemical Structure of an EP (ethylene-propylene) rubber polymer. (b) Single-molecule imaging of dynamic structure of a polyolefine as EP rubber, poly(ethylene-co-propylene) (PP: 53 wt%), on mica under decamethyltetrasiloxane at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. XY: 314 nm \times 235 nm, Z: 15.2 nm. Frame rate: 10 fps. Red arrows indicate two globules at both chain-ends. White arrows indicate positions of the *propagating globule* in a single-polymer chain.

興味深いことに、高分子鎖の両端に各々存在するグロビュール [Figure 2(b) (1) 赤矢印] の間で、新たにグロビュールが形成される過程が観測され [Figure 2(b) (1-3)], 高分子鎖一本の内部で伝播する現象 [Figure 2(b) (5-16)] が発見された。また、基板表面から分子鎖が部分的に脱着を開始して最終的には溶媒中へ拡散するダイナミクスも撮影できた。さらにこの過程で、ポリマー鎖一本が伸び縮みする分子運動が発見された。高分子鎖の構造ダイナミクスの理解は、接着・粘着現象やゴム弾性の起源などの解明につながる。

4 変性 SBR ポリマー鎖一本のダイナミクス²¹⁾

自動車タイヤの特性を決定付けるトレッドに使われるゴムに SBR (スチレン-ブタジエン共重合体ゴム) がある。ゴムに親水性シリカ微粒子を配合することで、有機無機ハイブリッド材料となり格段にタイヤ性能が向上する。最近ではタイヤ開発において、より一層の高性能化すなわちウェットグリップ性能と燃費性能の両立が要求されている。そこで、有機合成化学的手法により SBR ポリマー鎖の狙った位置 (鎖中/鎖末端) に変性基を導入して、変性基と親水性シリカ微粒子を結合・相互作用させることで SBR ポリマー鎖の分子運動性を制御し、上記要求を満たすという製品開発がなされている。すなわち、ポリマー鎖に導入する変性基の種類および導入位置を最適化することで、トレッドコンパウンド中の親水性シリカ微粒子の分散性を向上させると同時にポリマー鎖の不要な発熱を抑制して転がり抵抗を軽減する。

そこで筆者は、もし変性 SBR ポリマー鎖一本の構造とダイナミクスを解析できれば、変性 SBR ポリマー鎖中/鎖末端の変性基の導入位置を決定できるだけでなく、変性基の親水性シリカ微粒子に対する結合・相互作用の程度 (定着性) をパラメータ化できるのではないかと考えた。なぜなら、親水性シリカ微粒子の表面は、観測基板マイカの表面で模擬できるからである。すなわち、親水性シリカ微粒子とマイカがともにシラノール基 (Si-OH 基) を表面に有している点に着目し、マイカを利用するという着想を得た。基板としてのマイカの表面にあるヒドロキシ基と変性 SBR ポリマー鎖中/鎖末端に導入した変性基とを結合・相互作用させることで、SBR ポリマーの鎖中/鎖末端に導入した変性基と親水性シリカ微粒子との結合・相互作用状態を模擬的に再現できる。これにより、変性 SBR ポリマー鎖の変性基の導入位置や、変性基の親水性シリカ微粒子に対する定着性を測定でき、得られたパラメータをコンパウンドの設計に活用することで、ウェットグリップ性能と燃費性能および耐摩耗性を高い次元で実現させたシリカ配合タイヤを開発できる。加えて、コントロール実験として非変性 SBR ポリマーに対しても動態解析を行い、変性 SBR ポリ

マー鎖と非変性 SBR ポリマー鎖の運動性を比較することで、変性 SBR ポリマー鎖の運動性を定量的に評価することができる。

変性 SBR の構造と機能の関係を明らかにするため、従来の手法では不可能であった、変性基の分子内位置および機能の直接解析に挑んだ。その結果、非変性 SBR と変性 SBR の 1 分子像およびダイナミクスを比較することで、変性基の分子内位置および基材マイカへの定着機能を定量評価すなわちパラメータ化することに成功した。具体的には、鎖中にカルボキシ基を導入した変性 SBR ポリマー (鎖中 COOH 変性 SBR, $M_w: 2.14 \times 10^5$, $M_w/M_n: 1.17$) のテトラヒドロフラン (THF) 溶液をマイカ基板上にスピネクキャストすることで試料を調製し、液中タッピングモード高速 AFM によりポリマー鎖一本の動態画像を取得した (Movie S1, 電子付録: <http://doi.org/10.1295/koron.2016-0034>)。また、非変性 SBR ポリマーについても同様にマイカ基板に固定して高速 AFM によりポリマー鎖一本の動態画像を取得した。試料の鎖中 COOH 変性 SBR は、スチレンと 1,3-ブタジエンの共重合反応の完了後、3-メルカプトプロピオン酸と過酸化ラウロイルを加えかくはんし、所定の後処理を行った後、減圧下で乾燥させることで合成した。また、3-メルカプトプロピオン酸は、リビングアニオン重合開始剤に対して 4 等量を反応系に加えた。

Figure 3 は、取得した鎖中 COOH 変性 SBR ポリマー鎖一本の動画の中から 10 フレームに 1 枚の間隔で静止画像を抜き出して時系列で並べた図である。ポリマー鎖一本の中の 4 カ所に玉状構造が確認される。玉状構造の高さは 1~2 nm、ポリマー鎖の高さは 0.5 nm と計測された。

Figure 4(a) は、鎖中 COOH 変性 SBR ポリマー鎖一本の動画を構成する各静止画像のうち任意の 1 画像を選択し、一本鎖に沿って等間隔で複数部位に番号付け (点 1~点 18) を行った状態を示している。Figure 4(b) は、番号付けを行った各部位の軌跡を示している。Figure 4(c) は、各部位の平均二乗変位 MSD (nm^2) を縦軸、時間 Δt (s) を横軸にとることで各部位の運動性を数値化したグラフである。Figure 3 で確認された 4 個の玉状構造部はほとんど動かないことより、ここがマイカ表面と水素結合しているカルボキシ基導入位置であると考察した。玉状の構造が形成されている理由は、極性の高いカルボキシ基の存在によって鎖中の近傍に状態変化が誘起されたためと考えている。その他の観測された分子鎖にも同様の玉状構造が 4 個程度確認されていること、また非変性 SBR 鎖のイメージングでは、鎖中に玉状構造は確認されていないことからこの考察は支持される。Figure 4(d) は、カルボキシ基が導入されている 4 ヶ所の位置の計測値を示している。

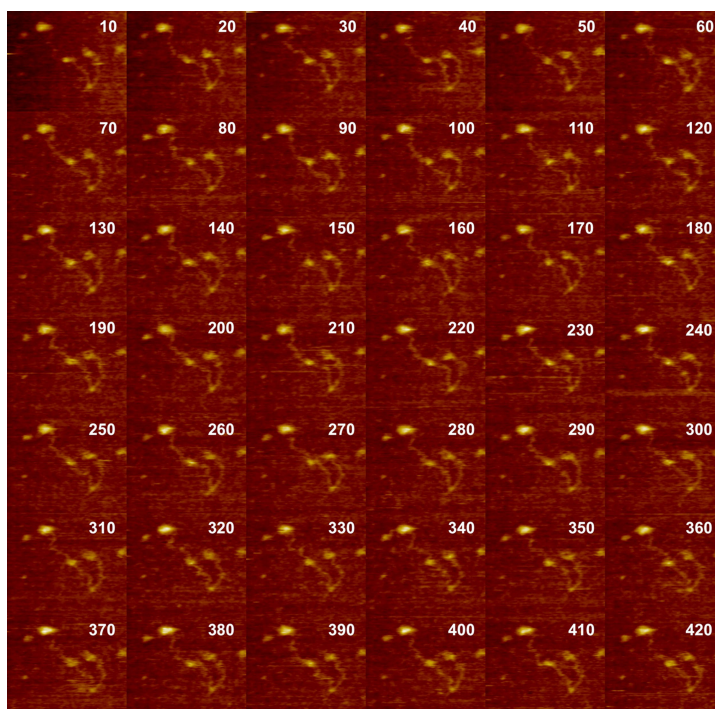


Figure 3. (Color online) Single-molecule imaging of dynamic structure of a functionalized styrene-butadiene rubber (SBR), SBR-(COOH)_n, on mica under *n*-octylbenzene at 25 ± 1°C. X: 122 nm, Y: 102 nm, Z: 7.2 nm. Frame rate: 5.0 fps. The frame number is shown in each AFM image (10 frame intervals).

非変性 SBR では各点の運動性はとくにグループは見られなかったが、変性 SBR では低運動性と高運動性のグループに明確に分かれた [Figure 4(c)]. 低運動性グループはマイカ基板と強く相互作用し分子運動が抑制されている点、すなわち定着点(変性点)を示していると考えられる。また各点の MSD は、基板との相互作用を定量的に示していると考えられる。

今回、鎖中 COOH 変性 SBR の成果を例示したが、その他、種々の変性 SBR についてもポリマー鎖一本の動態を解析することで、従来不明確であったタイヤ用高分子の開発指針を明確化できる。すなわち、如何なる高分子構造がどのようなフィラー表面への定着性を有するかという高分子構造と機能の相関をパラメーター化できる。さらにタイヤ性能指標 ($\tan \delta$) との相関、また X 線分析法やコンピュータシミュレーションとの連携によって理解がさらに深化する。

5 キラルらせん四次構造の STM イメージング⁸⁾

本研究で筆者は、合成高分子鎖が形成する高次構造を発見した。すなわち π 共役ポリマーのキラルらせん主鎖と、この一次構造から四次構造までのキラル階層構造を STM イメージングによって発見し、そのらせんピッチなどを計測することに成功した。

かさ高い光学活性な (-)- α -メントールを出発物質とし

て、メントキシカルボニルアミノ基をベンゼン核上パラ位に配したフェニルアセチレンモノマーを合成し、これをロジウム触媒によって重合させることで、キラル π 共役ポリマー (-)-Poly(MtOCAPA) (Figure 5) を合成した。これは分子量が 100 万の高分子量体であり (SEC, ポリスチレン換算)、シス%は 90 を越え規則性の高い主鎖を有する。また旋光性を有し光学活性体であった。ポリマーの一次構造は ¹H NMR で確認した。円二色性 (CD) および UV-vis. のスペクトルより、キラリティーはペンダント基のみならず π 共役が拡張された主鎖にも存在することがわかった。このことからペンダントの光学活性なメンチル基によって、主鎖 π 共役系に不斉が誘起されたことが明らかになった。この CD スペクトルはポリマー主鎖が一方向巻きのらせん構造としての二次構造を形成していることを示している。この CD シグナルは試料溶液の温度が低下するに従って増大し、またこれは可逆的な現象であったことから、主鎖は柔軟ならせん構造であることが示唆された。

Figure 6(a) にグラファイト (HOPG) 基板上、室温下、大気中で捉えたポリマーの低電流 STM の像を示す。バイアス電圧は 20.0 mV、トンネル電流値を 30.5 pA に保ち、探針を 3.05 Hz で走査した。 π 共役ポリマー鎖が二本、Figure 6(b) に示すモデルのように、互いにかみ合って右巻きの二重らせん構造を形成していた。この

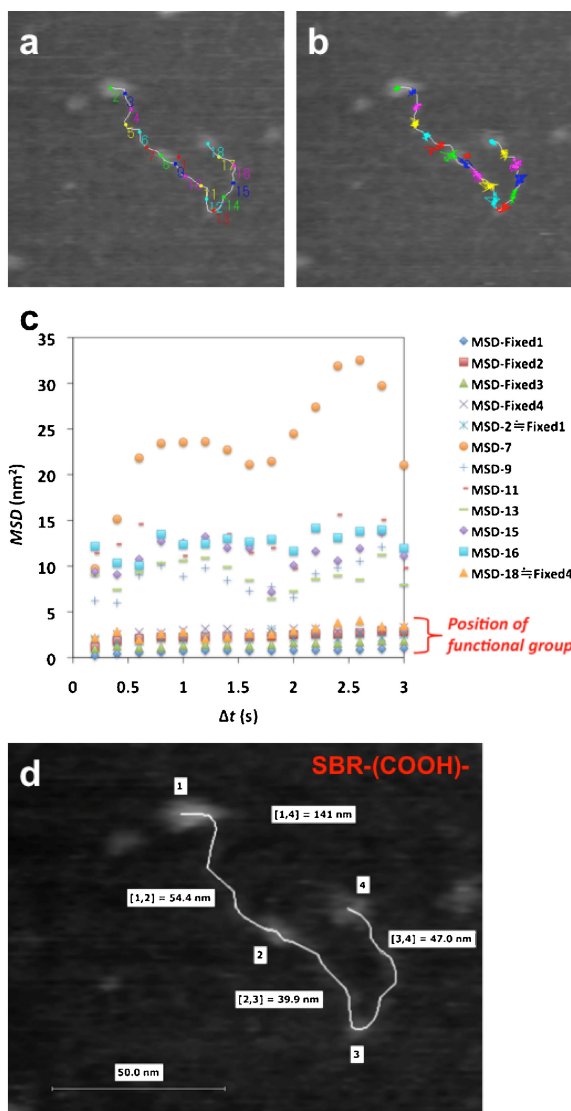


Figure 4. (Color online) Dynamic structural analysis of a functionalized SBR polymer chain, SBR-(COOH)-. It is speculated that this polymer chain has four carboxyl groups in a chain, but the positions were unknown. (a) A snapshot in an AFM movie of single SBR chain with numbering for MSD plots. (b) Trajectories of the typical measurement points. (c) MSD plots based on the trajectories. (d) Measurement of the functionalized positions in a single SBR chain. Scale bar is 50.0 nm. Four-points of [1], [2], [3] and [4] are assigned to the functionalized positions of carboxyl groups into a single SBR chain.

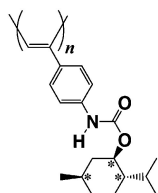


Figure 5. Chemical structure of (-)-poly[4-(menthoxycarbonylamino)phenylacetylene] [(-)-poly(MtOCAPA)].

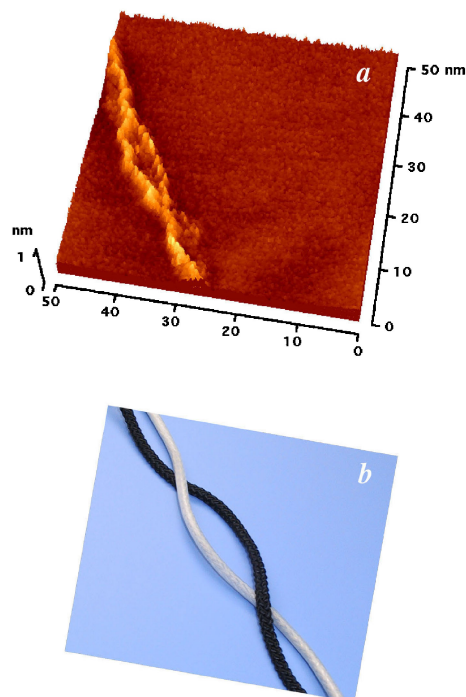


Figure 6. (Color online) (a) Low current STM height image of intertwined two (-)-poly(MtOCAPA) chains on HOPG at room temperature ($V_s = +20.0$ mV and $I_t = 30.5$ pA). (b) String model of the intertwining polymer chains.

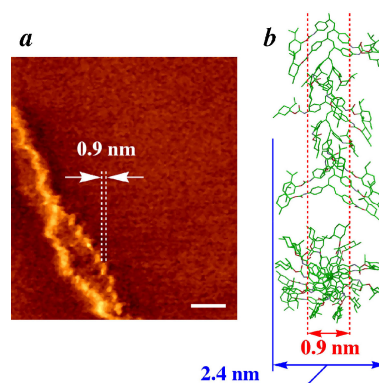


Figure 7. (Color online) (a) STM height image of (-)-poly(MtOCAPA), Bar: 5.0 nm, $V_s = +20.0$ mV and $I_t = 30.5$ pA. (b) Molecular mechanics calculation optimized model of 20-mer of *cis-transoidal* (-)-poly(MtOCAPA). Side-view (upper), Top-view (bottom).

右巻きらせんを巻いている鎖一本の幅は0.9 nmであり (Figure 7(a)), このサイズは分子力場計算で最適化して得られたシストランソイダル主鎖構造20量体の、 π 電子系ポリフェニルアセチレン主鎖骨格の幅に一致した [Figure 7(b)]. このことから、得られたSTM像はポリマー主鎖の π 電子軌道であることが支持され、さらにCDスペクトルで確認された二次構造らせんがさらに右巻きらせんを巻いたスーパーらせんの三次構造であるこ

とが明らかになった。そして解析の結果、このスーパーらせんのピッチは2nmであることがわかった。これは Figure 7(b) のモデルの幅 (2.4 nm) に一致することから、最密構造のスーパーらせんであることを示している。また、スーパーらせんの幅は2nmであり、巻き方向は右巻きであること、そして10nm以上の範囲にわたって厳密に三次構造が制御されていることが明らかになった。すなわち、Figure 6(a) の右巻き二重らせん構造は、さらに上の階層構造であるキラル四次構造であった。また、これは探針で連続して走査する度に形状が変化させることができる程、しなやかな構造体であることがわかった。

本研究により、キラルらせん π 共役主鎖の一次から四次構造までのキラルな階層構造の存在が明らかにされた。キラルらせん構造による新奇機能の発現が期待される。

6 キラルらせん高分子鎖一本の光分解反応のダイナミクス¹⁷⁾

高分子反応は、いつ、どこから、どのように (when, where, how) 生じるのであろうか? 今回、高分子鎖一本の光分解反応のダイナミクスをイメージングすることに成功したので紹介する。

本研究に用いた π 共役キラルらせん高分子 (-)poly(MtOCAPA) の化学構造を Figure 8(A) に示す。すでに筆者は、このポリマーのキラルらせん高次構造⁸⁾とマイクロブラウン運動の1分子イメージングに成功している¹⁶⁾。

(-)Poly(MtOCAPA) の高分子鎖の分子モデルを Figure 8(B) に示す。これは、分子軌道計算 (PM5) で構造最適化された繰返しユニット構造を結合二面角 +140 度で head-to-tail 結合させて作成した初期構造を分子力場計算 (拡張 MM3, SCIGRESS software, Fujitsu, Japan) で最適化した高分子鎖一本のモデルである。このモデルより、ポリマー鎖一本の幅は2.4nmであり、ペンダント間のピッチは1.9nmである。

室温における *n*-オクチルベンゼン中マイカ基板上的高分子鎖の高速 AFM 像を Figure 8(C) に示す。フレーム1で示した赤線のラインプロファイル (Figure 8(D)) からわかるとおり、この高さは2nmであり、高分子鎖一本の分子モデル (Figure 8(B)) の幅の2.4nmにほぼ一致していることから、この紐状の構造体は高分子鎖一本であることが確認される。高分子鎖の直接観測によって、高分子鎖の多様な構造と柔軟な分子運動が確認できた。この分子運動は、室温における *n*-オクチルベンゼン中でマイカ基板表面に部分的に吸着した高分子鎖の固液界面におけるマイクロブラウン運動である。一方、高分子鎖一本の中で、ほとんど動かない部分が確認されるが、これらは基

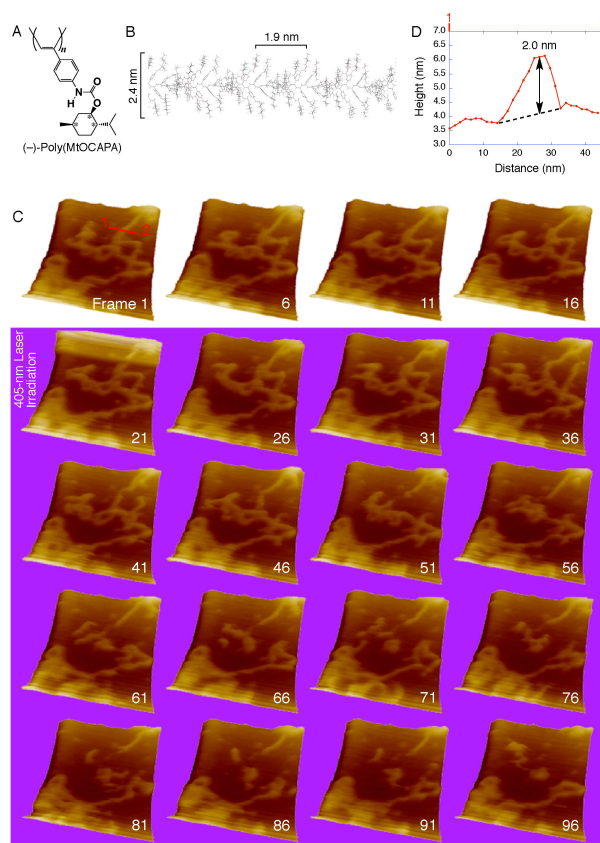


Figure 8. (Color online) (A) Chemical structure of (-)-poly-(MtOCAPA). (B) Molecular model of a polymer chain of (-)-poly-(MtOCAPA) optimized by the expanded MM3 force field. (C) Single-molecule imaging of a photodegradation reaction of a chiral helical π -conjugated polymer, (-)-poly(MtOCAPA). A violet laser of 405-nm wavelength was irradiated from the 21st frame. The violet background shows a region during laser irradiation. High-speed (fast-scan) AFM images on mica substrate under *n*-octylbenzene at room temperature. XY: 150 nm \times 150 nm, Z: 10 nm. Rate: 80.8 ms per frame (12.4 frames s^{-1}). Laser power: 0.2 mW. (D) A cross-section of the line from 1 to 2 indicated in the AFM image of the 1st frame.

板と強く物理吸着している部位であると考察される。

フレーム1から20までは、405 nm レーザー照射なしでイメージングした。高分子鎖は切断されることなく、マイクロブラウン運動している。このことから、短針接触が高分子鎖の動態に与える影響は無視できることがわかる。

次いで、フレーム21から405 nm レーザー (0.2 mW, CW, 円偏光) の照射を開始した。ここで、フレーム21の上方に確認される像の乱れは、レーザー光の照射開始によって生じたものである。レーザーを照射して直ちに高分子鎖が切断され始め (矢印)、時間の経過とともに高分子鎖の切断が進行している。

高分子鎖一本の光分解反応の動態を解明するために、Figure 9(A) に示したとおり、孤立した高分子鎖一本をイメージングした。そしてついに、高分子鎖一本中の化学

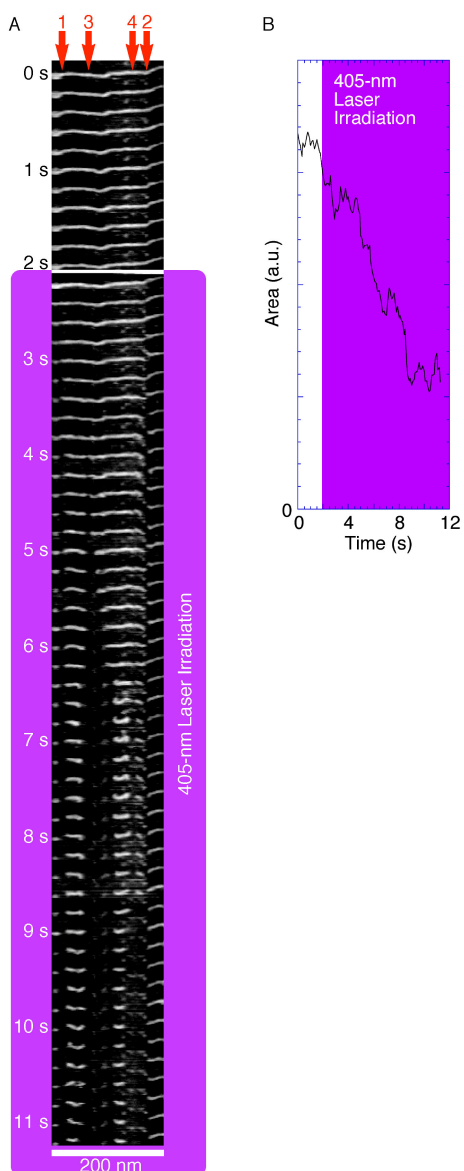


Figure 9. (Color online) (A) High-speed (fast-scan) AFM images for the single-molecule chemical kinetics of photodegradation of the π -conjugated polymer, (–)-poly(MtOCAPA), on mica substrate under *n*-octylbenzene at room temperature, irradiated by violet laser of 405-nm wavelength after 2.1 s. The violet background shows a region during laser irradiation. Rate 100.1 ms per frame ($9.99 \text{ frames s}^{-1}$) display in the 2-frame interval, XY: 200 nm \times 38 nm, Z: 2.5 nm. Laser power: 0.4 mW. (B) The change in the area of the single-molecule image during all observation times. The purple background shows a region during laser irradiation.

反応が生じる場所と時間、およびその過程を直接観測することに成功した。観測時間0 sから2 sまでは、405 nm レーザー光を照射していない。観測されている紐状体の高さは2 nmであり、分子モデルのサイズ (Figure 8(B)) とほぼ一致することから、高分子鎖一本であると考察した。加えて、観測領域内にある高分子鎖の長さは200 nmであるが、これは平均重合度から算出した平均鎖長 (210 nm) とほぼ同じであるので、高分子鎖一本の反応を

議論する観測対象として適している。そして、観測時間2.1 sから、405 nm レーザー光の照射を開始したところ、まず、像の左端にある高さ3 nmのグロービュールのサイズが小さくなる現象が確認され、これが光分解反応であると考察した。ここで、光分解反応の進行に伴って観測される分子像が小さくなる理由は、以下のとおりと考えている。まず、グロービュールを形成している高分子鎖が切断によって断片化する。次いで、この断片が溶媒の *n*-オクチルベンゼン分子の分子衝突によって基板表面から脱着して、溶媒中に拡散するためである。

その後の光分解反応によって、高分子鎖の切断が確認された箇所とその順番を Figure 9(A) の上部に矢印で示してある。これらは、高分子鎖が屈曲しているまたは運動性が高い箇所である。とくに、矢印3で示した箇所では、観測時間5.0 sから6.0 sにおいて、高分子鎖が切断されると、その分子鎖末端で連続して分解反応が生じて分子鎖が短くなって行くことがわかる。この高分子鎖長の分解速度を計測した結果、 $k_{\text{length}} = 16.7 \text{ nm/s}$ で短くなっていることがわかった。この速度と分子モデル ($L = 5.05 \text{ units/nm}$, dihedral angle is $+140^\circ$) を元に、ポリマーの繰返し単位での分解速度を算出すると、 $k_{\text{repeating-unit}} = 84.3 \text{ units/s}$ であった。Figure 9(B) に、全観測時間での分子像の面積の時間変化を示した。これは、観測領域における π 共役高分子鎖一本の平均反応速度の時間変化である。このグラフからわかる様に、レーザー光照射によって直ちに分解反応が進行している。とくに重要なことは、光分解反応が段階的に進行しており、量子現象として化学反応が観測されていることである。また Table 1 に示したとおり、この実験条件における高分子鎖一本の励起頻度は、 $\chi = 4.49 \times 10^4 \text{ photons/s/molecule}$ と計算された。つまり、高分子一本鎖の π 電子系は、レーザー光照射を開始した初期状態において、分子鎖中の励起される場所までは特定できないものの、1秒間に平均44,900回光励起されていることが算出された。しかしながら、AFMで観測された光分解反応の速度は、上述のとおり、分解反応速度を計測した領域 (Figure 9(A) 矢印3の場所。時間は5.0 s–6.0 s) で、繰返し単位ごとに鎖末端で順次分解反応が生じたとしても、84.3単位毎秒である。これらの値から導かれる反応量子収率は、 $\phi = 0.188\%$ である (ただし、この反応量子収率は反応初期状態の値である。励起頻度は、光分解反応の進行とともに低下する)。

興味深いことに、この領域において光分解反応が生じると (矢印3)、連続して右一方向に反応が進んだ。この現象は、以下のように考察された。分解反応で生成した鎖末端と基板の吸着力が低かったため、鎖末端の運動性が高かった。当然、分子の運動性が高まれば一重項酸素分子との衝突確率が上がるので、結果として、この領域

Table 1. Parameters for calculation of the excitation frequency in a single chain of (–)-poly(MtOCAPA)

	Symbol, Equation	Value	Unit
Laser power (at objective)	P_{ex}	4.00×10^{-4}	W (J/s)
Energy of single photon (405-nm)	$E = hc/\lambda_{405}$	4.90×10^{-19}	J
Photon number per 1-second	$N_{\text{ex}} = P_{\text{ex}}/E$	8.16×10^{14}	photons/s
Irradiation area (114 $\mu\text{m} \times 144 \mu\text{m}$ ellipse)	$Area$	13456 $= 1.35 \times 10^{-4}$	μm^2 cm ²
Intensity of excitation laser	$I_s = N_{\text{ex}}/Area$	6.04×10^{18}	photons/s/cm ²
Molar absorptivity of polymer at 405-nm, based on repeating-units	ϵ_{405}	1.82×10^3	/M/cm
Average polymerization degree	DP_n	1.06×10^3	
Molar absorptivity of polymer at 405-nm, average per a single chain	$\epsilon'_{405} = \epsilon_{405} \times DP_n$	1.93×10^6	/M/cm
Absorption cross section	$\sigma = \ln 10 \times \epsilon'$	4.44×10^6 $= 7.43 \times 10^{-15}$	/M/cm cm ² /molecule
Excitation frequency	$\chi = \sigma \times I_s$	4.49×10^4	photons/s/molecule

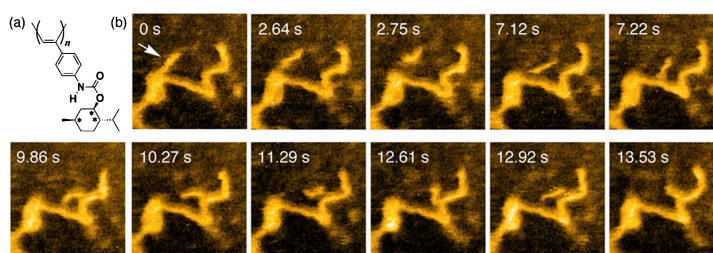


Figure 10. (Color online) (a) Chemical structure of a chiral helical π -conjugated polymer, (–)-poly(MtOCAPA). (b) Fast-scanning AFM images of a dynamic behavior of the intermolecular interaction between single molecules of (–)-poly(MtOCAPA) on mica under *n*-octylbenzene at room temperature. An arrow indicates the *hopping* polymer chain. Frame rate: 9.83 fps (101.7 ms per frame). Pixel: 100 \times 100. X: 100 nm, Y: 100 nm. Z: 3.5 nm.

での反応速度が高くなり連続して反応が観測されたものと考察した。一方、反応速度に異方性(つまり head→tail or tail→head で反応速度が異なること)はあるのであろうか? このらせん高分子には、Figure 8(B) に示すとおり、らせん主鎖に対するペンダント基の配向に構造異方性がある。この構造異方性が反応の方向性に偏りを与える可能性は考えられるが、現在のところ詳細は不明である。

本研究によって、初めてポリマー1分子の化学反応をリアルタイムで直接イメージングすることに成功した。この手法を活用することで、今後、より多くの高分子材料の表面における劣化過程を1分子レベルで動態イメージングし、高分子材料の耐久性向上に向けた機構解明に資することができるものと期待される。

7 キラルらせん高分子鎖一本の構造のダイナミクス²²⁾

7.1 高分子間相互作用：分子ホッピング

かさ高い光学活性なメンチル基を有する置換フェニルアセチレンポリマー [Figure 10(a), (–)-poly(MtOCAPA) ; $M_w = 1.0 \times 10^6$, $M_w/M_n = 3.3$] を *n*-オクチルベンゼン中タッピングモードで高速AFMイメージング(マイカ基板上、室温下)したところ、二分子間相互作用のダイナミクスが確認された (Figure 10(b))。鎖長が20 nmの比較的短いポリマー鎖(短鎖, Figure 10(b) 矢印)は運動性が高く、とくに短鎖の両末端が分子間相互作用しやすい部位であることが判明した。この短鎖はミクロブラウン運動によって構造を変化(屈曲変形)しながら同時にブラウン運動によって基板平面の上で並進運動や回転運動をし

た。特筆すべきは、鎖長が約 200 nm の比較的基板に強く固定された長鎖ポリマーとホッピングしながら相互作用しつつ右方向に輸送され、最終的には短鎖は長鎖ポリマーと平行に揃った状態で会合した²⁵⁾。

この動態を PIV 法 (Particle Image Velocimetry) によってベクトル解析した結果、高分子鎖の周囲に発生した溶媒流によって短鎖分子が動かされていたことが示された (Figure 11)。ここでは PIV 法におけるトレーサーとして

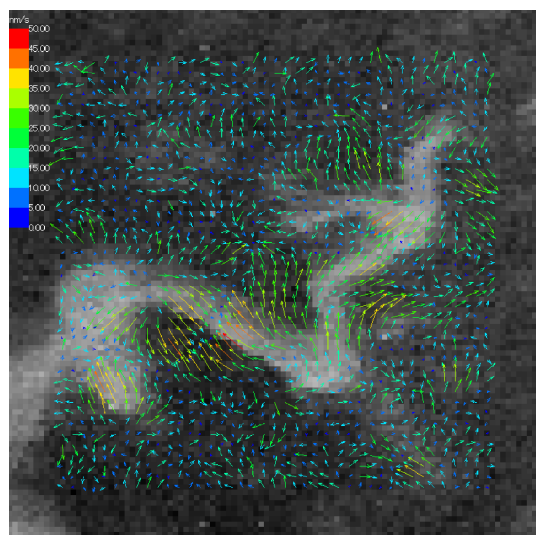


Figure 11. (Color online) PIV (Particle Image Velocimetry) vector analysis of molecular interaction between a short chain and a long chain of a chiral helical π -conjugated polymer, (-)-poly-(MtOCAPA). Result of average of 500 frames in the AFM movie after a molecular hopping of a short chain. The effect of fluid rectification with a polymer chain was discovered. The molecule was transported to the flow. (A red-color shows a vector of 50 nm/s.) X: 100 nm, Y: 100 nm. Z: 3.5 nm.

ポリマー鎖の断片が計測されている。また、この短鎖分子の輸送が、長鎖ポリマーによる整流効果に基づくことを証明するためには、短鎖分子輸送後の動画を PIV 解析する必要がある。なぜなら輸送後でない偶然発生した短鎖分子の移動に伴うベクトルなのか、そこに定常的に発生している流れなのかを区別できないためである。そこで、分子輸送後の動画範囲のみ PIV 解析し (500 フレーム)、その平均ベクトルを表示した。その結果、Figure 11 に示すとおり有意なベクトルが確認された。これらのベクトルは、短鎖分子の移動方向を示している。すなわち本現象は、ポリマー鎖の整流効果による分子輸送であることが証明された。また位置関係がわかるように、物質輸送直後の AFM 像を背景として重ねて表示した。

7.2 キラルらせん高分子鎖一本のマイクロブラウン運動の解析²²⁾

ポリマー観測仕様の液中タッピングモード高速 AFM⁷⁾ によって基板上的キラルらせんポリマー [(+)-poly-(ChOCAPA)] (Figure 12(a)) の分子鎖の構造動態を *n*-オクチルベンゼン中 25°C で観測した (Figure 12(b))。複数本のポリマー鎖が確認され、各々の分子鎖は同期することなく固液界面においてランダムにブラウン運動およびマイクロブラウン運動した (Movie S2, 電子付録: <http://doi.org/10.1295/koron.2016-0034>)。

Figure 13(a) は、比較的長いポリマー鎖の構造動態をイメージングした結果である。この分子鎖の体幹を等分割し各点の軌跡を計測した (Figure 13(b))。図中の点 1 は重心、点 2 は鎖末端、点 10 は鎖中央を示す観測点である。ある時間 (Δt) における平均二乗変位 (*MSD*) を Δt に対してプロットした (Figure 13(c))。その結果、 $D_1 = 2.7$

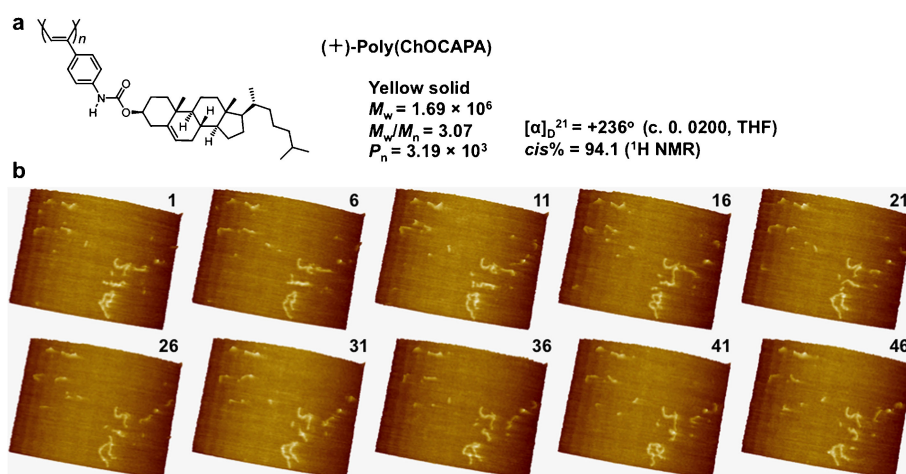


Figure 12. (Color online) (a) Chemical structure of (+)-poly[4-(cholesteryloxycarbonylamino)-phenylacetylene], (+)-poly(ChOCAPA). (b) Single-molecule imaging of dynamic structure of (+)-poly-(ChOCAPA) on APS-mica under *n*-octylbenzene at 25 \pm 1°C. X: 500 nm, Y: 375 nm, Z: 16.8 nm. Frame rate: 5.0 fps. The frame number is shown in each image (5 frame intervals). See the original movie, Movie S2 as the supporting information.

nm^2/s , $D_2=110\text{nm}^2/\text{s}$, $D_{10}=17\text{nm}^2/\text{s}$ と計測され, この高分子鎖の末端は中央部に比べ約7倍マイクロブラウン運動の拡散係数が高いことがわかった. 一方, 高分子鎖の重心の運動すなわちブラウン運動の拡散係数 D_1 は鎖末端の D_2 に対して約1/40であった. この高分子鎖の末

端は, 運動性が高いことは容易に想像がつくが, これを定量化することはこれまで簡単ではなかった. 本手法によれば, ポリマー鎖一本の内部のダイナミクスを詳細に解析することができる.

また, 観測するポリマー鎖の本数を増やし, かつ観測時間を十分に取ることで, いわゆるエルゴート仮説を検証する方法としても有効である. 本成果は, ポリマーサイエンスにおける一般的手法として広く活用できるものと考えている.

8 ゆらぎを利用するポリマー分子モーター： 人工生命的機能の発見²²⁾

合成高分子鎖一本の上を分子が歩いた. これは, 室温(25°C)の液中における分子のブラウン運動であるが, 高分子鎖から脱着することなく歩行分子はプロセシブ運動し, 高分子鎖がレールとなって歩行分子の運動方向を制御した. この合成高分子は, キラルらせんの主鎖構造を有し, ペンダント基としてコレステリル基が導入されている (Figure 14の右下). 運動解析によって, 歩行分子の変位に3 nmのステップが確認された. このステップサイズは, レール側の主鎖らせんに基づいて高分子表面に形成される周期構造のピッチと一致したことから, 歩行分子がレール高分子の表面構造と噛み合っているものと考えられる (ここで言うピッチとは, 主鎖らせんのピッチのことではなく, 主鎖がらせんを巻くことで形成される高分子鎖表面の周期構造のピッチを指す). この結果は, 合成高分子鎖の微小空間におけるトランスポーターとしての分子デバイスの応用のみならず, 組織化によって構築される人工筋肉の実現の可能性を示す.

生体高分子に目を向けると, 筋肉にアクチン (レールタンパクF-アクチンと歩行分子ミオシンの結合

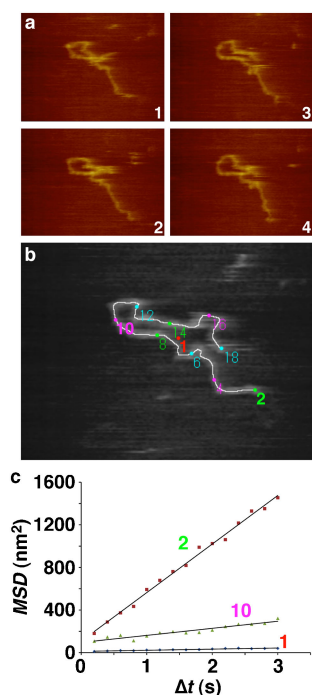


Figure 13. (Color online) AFM imaging of a single molecule of (+)-poly(ChOCAPA) on APS-mica under *n*-octylbenzene at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ in rage of X: 280 nm, Y: 210 nm, Z: 16.8 nm and frame rate of 5.0 fps. (a) Continuous images in an AFM movie. (b) Measurement points of a polymer chain for the trajectories. (c) Mean-square displacement (MSD)- Δt plots for the points of 1, 2 and 10 in (b). The diffusion constant (D) can be calculated from the slope of the $MSD/\Delta t$ line. $D = MSD(t) / 4t$.

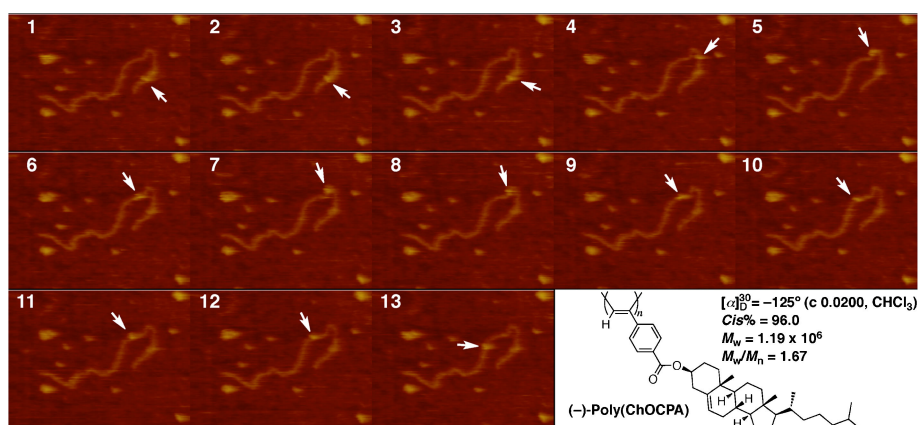
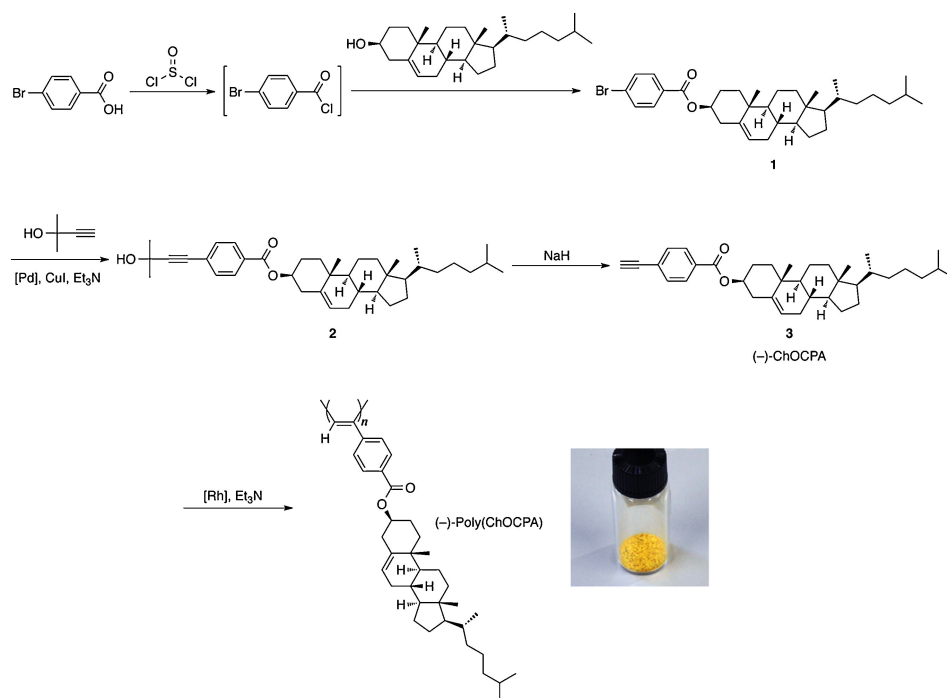


Figure 14. (Color online) Single-molecule imaging of a macromolecular walking along a chiral helical π -conjugated polymer chain, (-)-poly[4-(cholesteryloxycarbonyl)phenylacetylene] [(-)-poly(ChOCAPA)], on an APS-coated mica under *n*-octylbenzene at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. White arrows indicate the positions of a walking molecule. XY: 250 nm \times 188 nm (320 pixel \times 240 pixel), Z: 8.4 nm, Rate: 5.0 fps, X-Scan frequency: 1.47 kHz. See Movie S3 as the supporting information.

ポリマー 1 分子の直視



Scheme 1. (Color online) Synthetic route of a chiral helical polymer, (-)-poly(ChOCPA).

体)と呼ばれるモータータンパク質があり⁶⁾,これが機能して我々は運動ができる。一方,人工の合成分子はいまだに有用な分子モーターは実現していない。アクチンミオシンのような分子モーターを人工的に作ることはできないだろうか?もし合成高分子による分子モーターができれば,有機合成化学的手法による構造設計で機能制御が容易になる上に適度な安定性も期待できる。

生体分子モーターにおいて,ルールとなるアクチンフィラメント(F-アクチン)は,球形のG-アクチンが重合して生長しキラルらせん構造を形成している。そして,その上をミオシンが水溶液中でゆらぎながらステップを踏み,同時にATP加水分解エネルギーを利用して一方向に偏った歩行,すなわちバイアスブラウン運動をしてモーター機能を発現している。これらの知見から,分子モーターのルールとして機能するためには,少なくとも,表面に歩行分子の足場となる周期構造が必要であることがわかる。そこで筆者は,主鎖らせんに基づく周期構造を表面に有し,かつ分子鎖表面での相互作用が期待できるコレステリル基をペンダントに有するポリマーを設計した。

観測装置は,既製の高速走査型の液中タッピングモードAFM(高速AFM NVB500, Olympus)を当研究室で有機溶媒中観測仕様で改造して使用した。AFMカンチレバーは専用品(BL-AC10EGS, オリンパス)を用いた。かさ高い光学活性なコレステリル基をパラ位に有する置換フェニルアセチレンポリマーを合成し[(-)-

poly(ChOCPA)] (Scheme 1), キラルらせん構造をCD測定で確認した。らせん高分子の希薄THF溶液を3-アミノプロピトリエトキシシラン(APS)で化学修飾したマイカ基板表面に高分子鎖を分散した状態で吸着させ,室温の*n*-オクチルベンゼン中でAFMイメージングした(Figure 14)。その結果,紐状構造体が観測され,そのサイズ(長さ約300 nm,高さ2~3 nm)が理論値とほぼ一致したことから高分子鎖一本であることが確認された。そして,キラルらせん高分子鎖一本に吸着した分子(Figure 14中の矢印)が高分子鎖に沿って歩く現象をAFMイメージングすることに成功した(Movie S3,電子付録:<http://doi.org/10.1295/koron.2016-0034>)。この歩行分子(短鎖)は,そのサイズから分子量が数万程度のポリマーであると考えている。歩行は100 nm以上の長距離に渡り,かつ4分以上観測された。そして瞬間速度は,100 nm/sに到達した。とくに,Figure 14のフレーム3から6にかけて,ルール高分子鎖が曲率半径10 nm以下でカーブしている領域においても,分子が脱着することなくルール上を歩いたことはトランスポーター特性として重要である。

Figure 14の分子歩行現象の観測において,歩行分子の重心の軌跡解析から3 nmステップが計測されていることと,(-)-poly(ChOCPA)のらせん構造の最適化モデルで3 nmのピッチが分子表面に確認されていることから,この周期構造が分子歩行で「足場」となっていると考察した。また,この分子歩行モデルの全原子MDシミュレー

ション (BIOVIA Materials Studio 8.0, Dassault Systèmes BIOVIA, CA, USA) で得られたスナップショット構造は、この考察を支持するものであった。らせん構造のルールに沿って短鎖が「弱い相互作用による歩行運動」と「強い相互作用による歩行停止」を繰り返す動的多点相互作用によってステップを踏みながら、腹足類の這行運動のようにプロセス運動(匍匐前進)する原理を提案する。

水溶液中における分子歩行はキネシン/微小管系などで良く知られているが、非水溶液中においても分子歩行は可能であることを示す²³⁾。本成果は、人工生命機能の創成につながる発見であると筆者は考えている。

9 π 共役ポリマー鎖一本の蛍光ダイナミクスのイメージング¹³⁾

剛直棒状とされる π 共役系主鎖構造を有するポリマーは、一本鎖でどのようなダイナミクスを示すのであろうか？筆者はポリマー鎖一本の蛍光特性に着目し、全反射型蛍光顕微鏡 (TIRFM) による π 共役ポリマー [Poly(AEPE), Poly(9,10-anthracenediyl-ethynylene-1,4-phenylene-ethynylene), Figure 15(a)] 1分子の THF 溶液の蛍光イメージングを報告している^{11),12)}。今回、Poly(AEPE) の1分子蛍光イメージングと1分子蛍光スペクトル測定をメタノール中で行い、秒のオーダーでゆっくりと変化する動的な発光現象を見いだした。

Poly(AEPE) の合成と TIRFM による1分子蛍光イメージング方法は既報告に従った。また1分子蛍光スペクトル測定は TIRFM に分光装置を組み込んだ。Poly(AEPE) のテトラヒドロフラン溶液 (1×10^{-9} mol/L, 3.0 μ L) を石英スライドガラス上に一様にキャストし、直ちに THF 溶媒 (500 μ L \times 2) でスライドガラス表面を洗い流した。スライドガラス表面を乾燥させた後、メタノール (3.0 μ L) をキャストして、カバーガラスで封じた。これを TIRFM 観測して、ポリマー1分子の蛍光イメージングと1分子分光測定を行った。本来、Poly(AEPE) はメタノールには溶解しないが、一度希薄な THF 溶液としてスライドガラス表面に Poly(AEPE) をキャストし、直ちに THF で洗い流すことで、スライドガラス表面に物理吸着した少数の Poly(AEPE) 分子のみが残される。ここへ、メタノールをキャストすることで、初めて Poly(AEPE) のメタノール中における1分子蛍光イメージングと1分子蛍光分光測定が可能になる。励起光源に CW-アルゴンレーザーを使用し、励起波長は 515 nm、レーザー出力は 6.4 mW とした。スペクトルは1分子イメージングで得られた TIRFM 蛍光像の内の一つの輝点だけをピンホールを介して回折格子に通し、これを分光することで得た。

Figure 15(b) に Poly(AEPE) の1分子蛍光スペクトルの

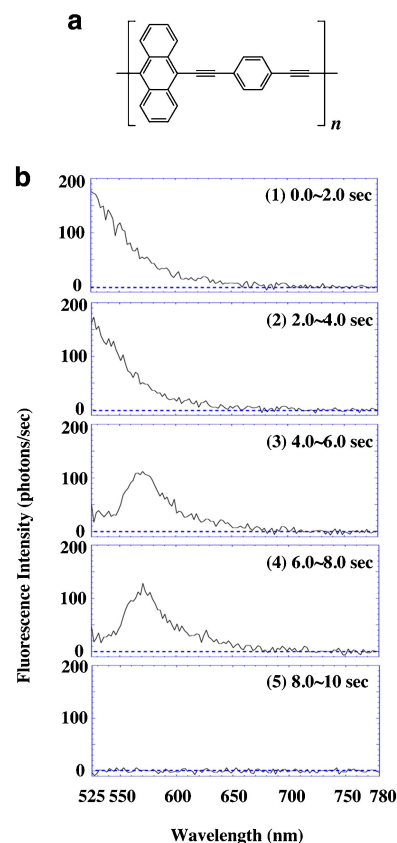


Figure 15. (Color online) (a) Chemical structure of poly(9,10-anthracenediyl-ethynylene-1,4-phenylene-ethynylene) [poly(AEPE)]. (b) Slow-dynamic single-molecule spectra of poly(AEPE) on glass surface in methanol at room temperature. Spectra were taken with the collection time of 2.0 sec for each spectrum at a laser power of 6.4 mW, wavelength of excitation was 514.5 nm.

時間変化を示した。五つのスペクトルはそれぞれ2秒間の積算を行うことで得られ、大きく以下の三つの状態に分類できた。

(1)&(2) : 525 nm から 650 nm 付近へかけて次第に発光強度が低下

(3)&(4) : 発光極大波長が 570 nm 付近にあらわれた

(5) : 完全に発光強度が背景光レベルにまで低下

ここで、(1)&(2) は Poly(AEPE) 1分子が基板石英スライドガラス表面上で比較的強く吸着されていて、ポリマー鎖一本が屈曲して短い π 共役系にある状態と考察された。次いで (3)&(4) は比較的基板との相互作用が弱まり、ポリマー鎖一本が分子運動によって直線的な構造になり、比較的長い π 共役系に構造変化した状態である。そして最後に (5) はポリマー1分子が基板上から脱着した状態と考察した。ここで特筆すべきは、上記のポリマー1分子の構造変化に伴うと考えられる発光スペクトルの変化が秒のオーダーで生じたという事実である。Poly(AEPE) は、いわゆる剛直棒状と表現される分子構造であるが、ゆらぎによって蛍光スペクトルが変化しう

る程度に π 共役系構造にしなやかさがあることがわかった。

また本報では紹介しなかったが、 π 共役系主鎖をシクロデキストリンで包接したポリロタキサンの構造と蛍光発光を、自作したAFM-TIRFM複合顕微鏡によって同時観測した成果についても報告している²⁴⁾。エバネッセント光によって照明された π 共役系ナノ構造体のユニークな蛍光イメージングに成功している。

Supplementary Files

(電子付録：<http://doi.org/10.1295/koron.2016-0034>)

Movie S1. Single-molecule imaging of dynamic structure of a functionalized SBR, SBR-(COOH)-, on mica under *n*-octylbenzene at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. See the section 4 for detail.

Movie S2. Single-molecule imaging of structural dynamics of a chiral helical polymer chains, (+)-poly(ChOCAPA), on an APS-coated mica under *n*-octylbenzene at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. See the section 7.2 for detail.

Movie S3. Single-molecule imaging of a macromolecular walking along a chiral helical π -conjugated polymer chain, (-)-poly(ChOCAPA) on an APS-coated mica under *n*-octylbenzene at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. See the section 8 for detail.

謝 辞 本報で紹介した研究成果は、生物物理学や応用物理学分野の多くの共同研究者の協力によって得られた。とくに、樋口秀男東京大学教授、重川秀実筑波大学教授、安藤敏夫金沢大学特任教授、古寺哲幸金沢大学准教授、和沢鉄一大阪大学特任准教授の諸氏には多大なる協力を戴いた。また全原子MDシミュレーションでは本学の情報社会基盤研究センタのスーパーコンピュータを利用した。研究の一部は、JSPS 科研費JP25620096および科学技術振興機構先端計測分析機器開発事業の支援を受けた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) 篠原健一, 高分子, **62**, 673 (2013).
- 2) (a) H. Aoki, S. Morita, R. Sekine, and S. Ito, *Polym. J.*, **40**, 274 (2008).
(b) T. Ube, A. Shin, H. Aoki, and S. Ito, *Langmuir*, **28**, 13871 (2012).
- 3) (a) J. Kumaki, Y. Nishikawa, and T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321 (1996).
(b) T. Anzai, M. Kawauchi, T. Kawauchi, and J. Kumaki, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 338 (2015).
- 4) T. Funatsu, Y. Harada, M. Tokunaga, K. Saito, and T. Yanagida, *Nature*, **374**, 555 (1995).
- 5) (a) T. Funatsu, Y. Harada, H. Higuchi, M. Tokunaga, K. Saito, Y. Ishii, R. D. Vale, and T. Yanagida, *Biophys. Chem.*, **68**, 63 (1997).
(b) Y. Okada, H. Higuchi, and N. Hirokawa, *Nature*, **424**, 574 (2003).
- 6) (a) A. Ishijima, H. Kojima, T. Funatsu, M. Tokunaga, H. Higuchi, H. Tanaka, and T. Yanagida, *Cell*, **92**, 161 (1998).
(b) M. Kaya and H. Higuchi, *Science*, **329**, 686 (2010).
- 7) 篠原健一, 特許第5907484号, P5907484, Apr. 1 (2016).
- 8) (a) K. Shinohara, S. Yasuda, G. Kato, M. Fujita, and H. Shigeoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3619 (2001).
(b) Editors' Choice *Science*, **292**, 15 (2001).
- 9) K. Shinohara, T. Kitami, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3930 (2004).
- 10) K. Fujimoto, K. Hiratsuka-Konishi, T. Sakamoto, T. Ohtake, K. Shinohara, and Y. Yoshimura, *Mol. Biosyst.*, **8**, 491 (2012).
- 11) K. Shinohara and H. Higuchi, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **25**, 825 (2000).
- 12) K. Shinohara, S. Yamaguchi, and H. Higuchi, *Polym. J.*, **32**, 977 (2000).
- 13) K. Shinohara, S. Yamaguchi, and T. Wazawa, *Polymer*, **42**, 7915 (2001).
- 14) K. Shinohara, G. Kato, H. Minami, and H. Higuchi, *Polymer*, **42**, 8483 (2001).
- 15) K. Shinohara, N. Kodera, and T. Ando, *Chem. Lett.*, **36**, 1378 (2007).
- 16) K. Shinohara, N. Kodera, and T. Ando, *Chem. Lett.*, **38**, 690 (2009).
- 17) K. Shinohara, N. Kodera, and T. Oohashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 4103 (2010).
- 18) T. Ikai, Y. Takagi, K. Shinohara, K. Maeda, and S. Kanoh, *Polym. J.*, **47**, 625 (2015).
- 19) 篠原健一, 特開2014-002129号, P2014-002129A, Jan. 9 (2014).
- 20) K. Shinohara, M. Yanagisawa, and Y. Makida, manuscript in preparation.
- 21) 篠原健一, 特願2016-083270号, P2016-083270, Apr. 19 (2016).
- 22) K. Shinohara, WO 2014104172 A1, Jul. 3 (2014).
- 23) (a) K. Shinohara and Y. Makida, *Polym. Prepr. Jpn.*, **63**, 5357 (2014).
(b) K. Shinohara and Y. Makida, manuscript in preparation.
- 24) K. Shinohara, T. Suzuki, T. Kitami, and S. Yamaguchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 801 (2006).
- 25) 篠原健一, 高分子, **58**, 301 (2009).

[Comprehensive Papers]**Single-Molecule Imaging of a Polymer****Direct Observation of Structure and Dynamics in a Polymer Chain**Ken-ichi SHINOHARA*¹**¹School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) (1-1 Asahi-dai, Nomi 923-1292, Japan)*

Direct observation of a polymer chain deepens the understanding about its structure and function. The study of single-polymer-chains was made possible after the scanning probe microscope (SPM) and the total internal reflection fluorescent microscope (TIRFM) had been developed. The author succeeded in the direct observation of the long-chain branch (LCB) structure in a low density polyethylene (LDPE), and the structural dynamics of a polymer chain in a functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) and an ethylene-propylene (EP) rubber measured by a fast-scanning atomic force microscope (FS-AFM). Single-molecule imaging of a macromolecular motion in a chiral helical polymer was achieved by the FS-AFM, and the diffusion coefficient of each part of the polymer chain was measured. Furthermore, a molecular walking along a rail of a synthetic helical polymer was discovered. This walking such as a crawling locomotion was observed by the FS-AFM in an organic solvent at room temperature. This result is a breakthrough that serves as the first step in order to create an artificial life function as a synthetic molecular motor driven by a thermal fluctuation in non-aqueous media. On the other hand, the photonic function of the light-emission from a rigid-rod conjugated polymer was measured using TIRFM at room temperature. The light-emission from a single polymer chain as it slowly and dynamically changes over a cycle lasting a few seconds has been successfully detected using TIRFM with a built-in spectroscope.

KEY WORDS Single-Molecule Imaging / Artificial Life Function / Brownian Movement / Molecular Machine / Polyolefine /

Synthetic Rubber / Chiral Helix / Fast-Scanning AFM / Single Polymer Chain / Polymer Synthesis /

(Received June 1, 2016; Accepted August 3, 2016; Advance Publication October 6, 2016)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 491—504 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan