

Title	Formation of stimuli responsive supramolecular materials using molecular recognition and its functionalization
Author(s)	岩曾, 一恭
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/56057
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

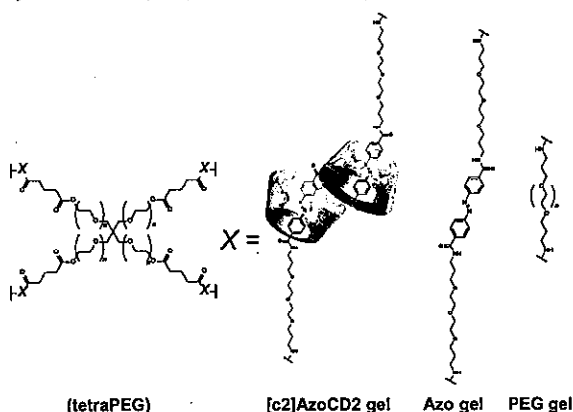
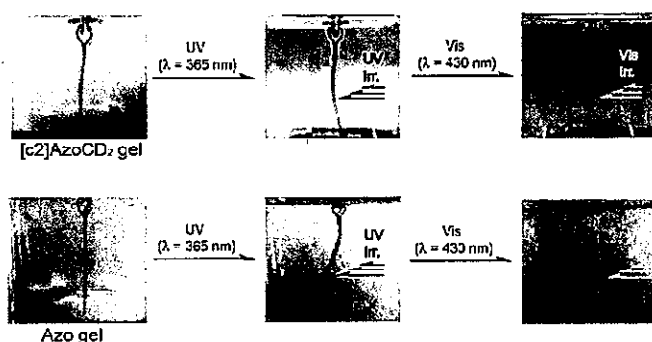
氏名 (岩曾 一恭)

論文題名

Formation of stimuli responsive supramolecular materials using molecular recognition and its functionalization
(分子認識を用いた刺激応答性超分子材料の作製と機能化)

論文内容の要旨

近年、外部刺激にตอบสนองし、可逆的に伸縮する超分子材料の開発が盛んに行われている。これまでに、 α -シクロデキストリン(α -CD)と光刺激応答性分子であるスチルベンやアゾベンゼン(Azo)とのホスト-ゲスト相互作用に着目し、これら分子修飾した α -CDは水中において、互いのAzoユニットを包接し合った[c2]daisy chainという超分子構造を形成することが明らかとなっており、ナノメートルオーダーの分子筋肉として研究がなされてきた^{1,2}。しかし、これまでに、[c2]daisy chainの伸縮を、マクロスケールまで集積化し、実際にアクチュエータとして応用した例は存在しなかった。本学位論文では、[c2]daisy chainで四分岐ポリエチレングリコールネットワーク (tetraPEG) を架橋した超分子ヒドロゲル([c2]AzoCD₂ gel)を作製し、実際に人工筋肉への応用を試みた。水中にて[c2]daisy chain構造を形成するモノマー(AmAzCD)を新たに調製し、tetraPEGと重縮合を行った結果、tetraPEG同士が[c2]daisy chainユニットにより機械的に架橋された[c2]AzoCD₂ gelが得られた。対照実験に用いるヒドロゲルとして、架橋部位がAzoのみのAzo gel、ポリエチレングリコールのみのPEG gelを同様の手法で作製した (Figure 1)。得られたそれぞれのヒドロゲルを短冊状に切り出し、水中にて紫外光($\lambda = 365$ nm)を3時間照射した。その結果、[c2]AzoCD₂ gelは、光源方向に屈曲した。これとは対照的にAzo gelは、光源方向とは逆に屈曲した。それぞれのヒドロゲルに対し、可視光を3時間照射すると、ヒドロゲルの形状は初期の状態へと戻った(Figure 2)。このような挙動が観察された原因は、[c2]AzoCD₂ gel中に架橋部位として導入された[c2]daisy chain構造が、Azoユニットの光異性化に伴いスライド運動することで架橋点間距離が収縮したためと考えられる。Azo gelについては、ヒドロゲル中のAzoの凝集状態が、Azoの光異性化に伴い解離した結果であると考えられる。これが、光が照射されている面だけに起こっているため、ヒドロゲルの表裏に体積のひずみが生じ、屈曲挙動が起こったと考えられる。一方 PEG gelは紫外光および可視光に対して応答性を示さなかった。さらに、それぞれのヒドロゲルを凍結乾燥し、薄いフィルム状のキセロゲル([c2]AzoCD xerogel)を作製し紫外光を3秒照射した。その結果、[c2]AzoCD₂ xerogelは光源方向に[c2]AzoCD₂ gelよりも高速で屈曲した。これに対し同様の手法でAzo gelから調製したAzo xerogelはほとんど応答性を示さなかった。この結果からも、[c2]daisy chainユニットのスライド運動が、ゲル材料の伸縮に寄与していることが示唆される。

Figure 1. [c2]AzoCD₂ gel, Azo gelおよびPEG gelの化学構造式Figure 2. [c2]AzoCD₂ gel, Azo gelの光照射に対する形状変化

1. Li, S.; Taura, D.; Hashidzume, A.; Harada A. *Chem. Asian J.* 2010, 5 (10), 2281-2289.
2. Dawson, R.; Lincoln, S. F.; Easton, C. J. *Chem. Commun.* 2008, 3980-3982.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (岩 曾 一 恭)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 山口 浩靖
	副 査	特任教授 原田 明
	副 査	教授 青島 貞人
	副 査	教授 井上 正志
	副 査	教授 橋爪 章仁

論文審査の結果の要旨

申請者は、環状ホスト分子であるシクロデキストリン (CD) とゲスト分子アゾベンゼン (Azo) からなる [c2]daisy chain を光応答性の架橋ユニットとして組み込んだ高分子ヒドロゲルおよびキセロゲルを合成し、これらが光照射により特異な膨潤、収縮、屈曲挙動を示すことを見出した。これまでに、溶液中において [c2]daisy chain が外部刺激に応答してナノメートルオーダーのスライド運動を引き起こすことが報告されていたが、この [c2]daisy chain のスライド運動をマクロスケールまで集積化しアクチュエータとして応用した例は存在しなかった。本学位論文では、[c2]daisy chain で四分岐ポリエチレングリコールネットワーク (tetraPEG) を架橋した超分子ゲル ([c2]AzoCD₂ ゲル) を作製し、実際にその動きを可視化することに成功している。水中にて [c2]daisy chain 構造を形成するモノマーを調製し、tetraPEG と重合した結果、tetraPEG 同士が [c2]daisy chain ユニットにより機械的に架橋された [c2]AzoCD₂ ゲルが得られた。対照実験に用いる高分子ゲルとして架橋部位が Azo のみの Azo ゲルが同様の手法で合成された。得られたヒドロゲルを短冊状に切り出し、水中にて紫外光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) を 3 時間照射すると、[c2]AzoCD₂ ゲルは光源方向に屈曲する様子が観測された。これとは対照的に、Azo ゲルは光源方向とは逆に屈曲する様子が見られた。それぞれのヒドロゲルに対し、可視光を 3 時間照射すると、初期の状態へと戻る様子が見られた。[c2]AzoCD₂ ゲルでは、架橋部位として導入された [c2]daisy chain 構造が Azo ユニットの光異性化に伴いスライド運動することで架橋点間距離が収縮したためであると考えられる。一方、Azo ゲルでは、光が照射されている面においてのみ Azo の光異性化が起こり、ヒドロゲルの表裏に体積のひずみが生じたために屈曲挙動が起こったと考察されている。それぞれのヒドロゲルに対して引っ張り試験を行い、力学特性を評価した。[c2]AzoCD₂ ゲルでは高分子鎖の架橋点間距離が、Azo ゲルではヒドロゲル中の架橋密度が変化していることが示された。その結果からも、[c2]AzoCD₂ ゲルと Azo ゲルでは膨潤、収縮メカニズムが異なり、[c2]daisy chain 構造がこれまでにない材料特性を発現させていることが示された。さらに、[c2]AzoCD₂ ゲルのヒドロゲルを凍結乾燥することにより、薄いフィルム状のキセロゲルが作製された。[c2]AzoCD₂ キセロゲルは紫外光照射方向に高速で屈曲した。これに対し、同様の手法で調製した Azo ゲルのキセロゲルはほとんど光応答性を示さなかった。このように、[c2]daisy chain ユニットの有するキセロゲルでは、Azo ゲルよりも早い応答速度と変形をもたらす優れた刺激応答性材料であることが示された。本学位論文の内容は、これまで技術的に困難とされてきた [c2]daisy chain のスライド運動を、高分子材料に導入することによりマクロスケールでの伸縮運動へと展開することに成功しており、該当分野において大きなインパクトを与えるものである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。