



Title	PHOTORESPONSIVE SUPRAMOLECULAR MATERIALS CONSTRUCTED BY USING CYCLODEXTRIN AND AZOBENZENE
Author(s)	爲末, 真吾
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58609
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【56】				
氏 名	ため 為	すえ 末	しん 真	こ 吾
博士の専攻分野の名称	博 士（理 学）			
学 位 記 番 号	第 2 4 3 5 1 号			
学 位 授 与 年 月 日	平 成 23 年 3 月 25 日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻			
学 位 論 文 名	PHOTORESPONSIVE SUPRAMOLECULAR MATERIALS CONSTRUCTED BY USING CYCLODEXTRIN AND AZOBENZENE (シクロデキストリンとアゾベンゼンによって構築された光刺激応答性材料)			
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 田 明 (副査) 教 授 青 島 貞人 教 授 井 上 正志			

論 文 内 容 の 要 旨

刺激（熱、pH、酸化還元、光、磁場、電場など）に応答し、状態や性質を変化させる刺激応答性マテリアルは薬物輸送や人工筋肉、自己修復材料、センサーなど医学、薬学、工学をはじめ非常に幅広い分野への応用が期待されている。このような刺激応答性材料のなかで光は直接物質に触れることなく離れた場所から照射する光の波長、照射強度などによって遠隔制御可能である点が他の刺激を利用する場合に比べて非常に大きな利点である。

シクロデキストリン（CD）は自身の環の内部に様々な分子を取り込むことがこれまでに報告されてきた。アゾベンゼン（Azo）は光刺激によって構造を制御可能な光刺激応答性を有する最も一般的に利用されている分子の一つである。また水中において Azo は CD の環の内部に取り込まれた包接錯体を形成する。本論文ではこの包接錯体の光刺激をトリガーとする「ナノサイズの微小な構造変化や分子の動き」を、新たに高分子構造内に包接錯体を組み込むことで「目に見えるマクロな変化」へと増幅させ、光刺激応答性マテリアルを作製した。このように刺激応答性包接錯体を高分子鎖間の架橋部として用いた刺激応答性マテリアルの作製は既存の単純な共有結合やイオン結合を利用したマテリアルにはない新たな性質の発現や、性能のブレイクスルーを果たすことが大いに期待される。

1. CD、Azo 修飾高分子を用いた光ス
イッチング可能な超分子ヒドロゲルの
作製

CD、Azo をそれぞれ高分子に側鎖として修飾した(Figure 1)。これらの高分子を水中で混合したところ、側鎖に修飾された CD と Azo の間で包接錯体を形成した。この側鎖間での包接錯体形成によって高分子鎖間が架橋され、ヒドロゲルが形成された。光刺激による包接錯体の

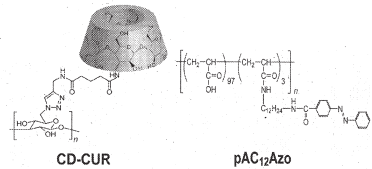


Figure 1. CD、Azo 修飾ポリマー (CD-CUR、pAC₁₂Azo)の化学構造

形成、解離が起こり、形成されたヒドロゲルは光ゾルゲルスイッチング可能であることを確認した。

2. CD 修飾多糖(CD-CUR)を用いた光刺激応答性カーボンナノチューブヒドロゲルの作製

CD を側鎖として修

飾した多糖(CD-CUR、

Figure 1a) の主鎖カー

ドランが水中で形成す

る 3 重らせんにカー

ボンナノチューブ

(CNT) を包接した。そ

の結果、CNT の水への

分散性の向上が確認さ

れた。この水溶液にア

ゾベンゼン修飾ポリア

クリル酸 pAC₁₂Azo (Figure 1b) を加えたところ、CNT を包接した CD-CUR の持つ CD と pAC₁₂Azo

が持つ Azo の間の包接錯体の形成によってゲルが形成された。このヒドロゲルは光刺激による CD と

Azo の包接錯体の形成と解離によってゾルゲルスイッチングが可能であることを確認した(Figure 2)。

3. シクロデキストリン差し違いダイマーを架橋部として用いた光伸縮材料の作製

ゲスト分子 Azo を修飾した環状分子 CD 2 つが互いに包接した差し違いダイマーを作製した。この

差し違いダイマーは光刺激によって構造の制御が可能である(Figure 3)。これを用いて高分子鎖間を

架橋した結果、ヒドロゲルの形成が確認された。このヒドロゲルに光を照射したところ、架橋部であ

る差し違いダイマーの構造変化によって体積の伸縮する挙動が確認された。

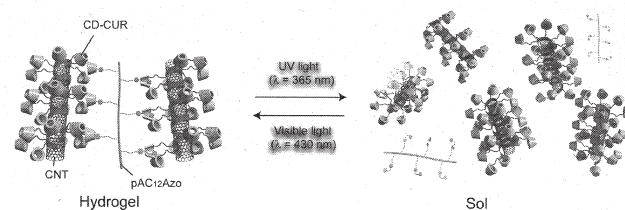


Figure 2. カーボンナノチューブヒドロゲルの光刺激によるゾルゲルスイッチング

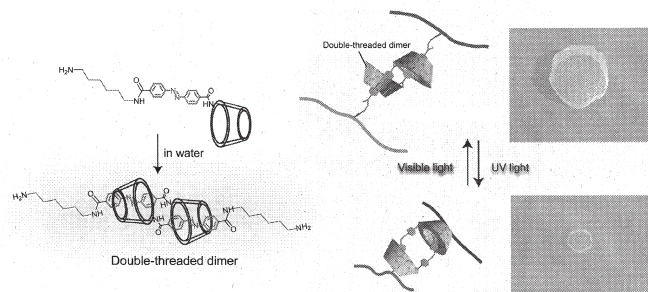


Figure 3. シクロデキストリン差し違いダイマーによる架橋、光刺激伸縮性ゲルの作製

4. シクロデキストリン差し違いダイマーを架橋部として用いたグラフェンシート構造体の作製

光刺激によって伸縮制御可能なシクロデキストリン差し違いダイマーを架橋部としてグラフェンシート間の架橋を行った (Figure 4)。その結果グラフェンシート間が架橋され、グラフェンシートの積層したモルフォロジーが電子顕微鏡、原子間力顕微鏡によって確認された。

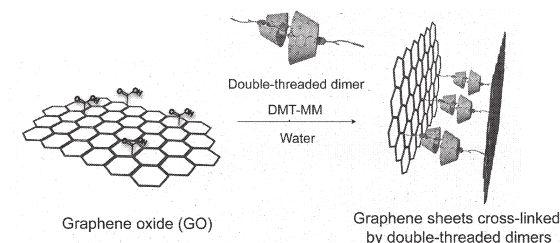


Figure 4. シクロデキストリン差し違いダイマーによるグラフェンシート間の架橋

論文審査の結果の要旨

本論文ではグルコースの環状分子であるシクロデキストリン (CD) を含むポリマーとアゾベンゼンを含むゲストポリマーとの組み合わせにより、ゾルゲルの転移を示すシステムを構築した。また、さらにこのシステムを高度にシステム化することにより、伸縮するポリマーゲルの構築を試みた。

まず、剛直な主鎖を有する β -1,3-結合からなる多糖類であるカードランに CD を結合させ、ホストポリマーを合成した。さらにポリアクリル酸の一部にスペーサーを介してアゾベンゼンを側鎖に有するゲストポリマーを準備し、上記ホストポリマーと混合することにより、粘度の上昇を観測することが出来、最終的にはゲル状態に達した。このゲルに紫外線を照射することにより、アゾベンゼンはトランス型からシス型へと変化し、それに伴い、CD 環からはずれ、架橋部分がなくなることにより、その系はゲルからゾルへと変化した。

さらにカーボンナノチューブにカードランを巻きつけ、より剛直なホストポリマーを得た。このポリマーとアゾベンゼンを含むゲストポリマーを混合することにより、ゲルを得た。このゲルに紫外線を照射したところ、ゲル状態からゾルへと変化した。カーボンナノチューブの分散状態ではアゾベンゼンによる光の吸収が抑えられ、光による異性化は困難と考えられたが、実際には可能であることを明らかにした。

さらに CD にアゾベンゼンを結合させ、刺し違い型の 2 量体を合成し、この 2 量体をポリマーの架橋部として用いた。すなわち、刺し違い型の 2 量体は光照射により伸縮することが出来、この部分を架橋部に用いることにより、全体が伸縮するシステムの構築をおこなった。

実際にこの方法により、ゲル全体が光により収縮するシステムを初めて実現することができた。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値のあるものと認める。