

基于高分子侧链主客体识别构筑光响应超分子水凝胶

李姝静, 梁海燕, 周 威

(北京工商大学理学院化学系, 北京 100048)

摘要:制备了侧链含 α -环糊精(α -CD)的聚丙烯酸(PAA- α -CD)作为主体聚合物,侧链含偶氮基团(Azo)的聚丙烯酰胺(PAM-Azo)作为客体聚合物。利用 ^1H NMR、2D NOESY NMR方法测定了PAA- α -CD与PAM-Azo间的主客体作用。结果表明,PAM-Azo侧链的 *trans*-Azo基团能够被PAA- α -CD侧链的 α -CD包结,而 *cis*-Azo基团不能被 α -CD包结。在一定浓度下,PAA- α -CD与PAM-Azo通过主客体间的识别能够形成超分子水凝胶,并且该凝胶具有光响应性。在365nm紫外光光照下,PAM-Azo侧链的 *trans*-Azo转变为 *cis*-Azo,不能被PAA- α -CD侧链的 α -CD包结,超分子水凝胶转变为溶胶。而在430nm的可见光光照下,PAM-Azo侧链的 *cis*-Azo转变为 *trans*-Azo,重新被PAA- α -CD侧链的 α -CD包结,又可得到超分子水凝胶。

关键词:环糊精聚合物;主客体相互作用;超分子水凝胶;光响应;偶氮苯

环糊精(CDs)是一类由D-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键首尾连接而成的环状低聚葡萄糖,具有疏水的内腔和亲水的外围,可以在溶液中选择性的包结有机、无机等客体分子形成主客体包结物,因此成为超分子化学前沿领域的研究热点之一^[1~5]。近年来,基于环糊精主客体识别制备超分子水凝胶的研究备受关注。该类水凝胶除了具备一般水凝胶的特性,还具有独特的分子识别及自组装特性,并表现出pH响应、温敏响应、光响应等智能性,成为近年来研究的热点^[6~20]。

侧链修饰有主体或客体基团的聚合物,通过侧链基团的主客体识别在聚合物链间形成交联可构筑一类新型的超分子水凝胶。Ritter等^[21]报道了 β -环糊精聚合物与侧链带有金刚烷基团的客体聚合物混合,通过聚合物侧链 β -环糊精(β -CD)与金刚烷的主客体作用可形成超分子水凝胶。水凝胶的粘度可通过主体及客体聚合物浓度、凝胶的pH值、金刚烷基团与聚合物主链间碳链长度等调控。Yui等^[22~24]合成了侧链含 β -CD的聚赖氨酸,通过侧链的 β -CD与客体3-三甲硅烷基丙酸的组装制备了超分子水凝胶,该水凝胶具有温度及pH响应性。Zhao^[25]等合成了脱氧胆酸修饰的 β -CD,将其与偶氮苯接枝的聚丙烯酸混合得到了超分子水凝胶。利用偶氮苯的光响应性,该水凝胶在紫外-可见光的调控下,可实现凝胶-溶胶的多次可逆转变。我们曾制备了对苯二甲酸连接的环糊精二聚体(α , α -CD Dimer)及紫精聚合物(VP),利用 α , α -CD Dimer与VP之间的主体识别作用构筑了一种超分子水凝胶。该凝胶体系的构筑受环糊精二聚体类型的影响,同时对竞争性的客体分子表现出响应性^[26]。

另外,我们还设计合成了侧链含金刚烷的聚异丙基丙烯酸酰胺(Pnipam-Ad)与二苯乙烯基团连接的环糊精二聚体(*trans*-Stilbene β -CD Dimer),利用 β -CD与金刚烷基团的主客体识别制备了超分子水凝胶。超分子水凝胶的粘度受环糊精二聚体及Pnipam-Ad的浓度以及环糊精二聚体的光异构的影响^[27]。通过设计合成侧链含环糊精的主体聚合物以及疏水基修饰的水溶性客体聚合物,二者在水溶液中简单混合,便可利用分子间识别作用自组装形成大分子网络,从而构筑新型包结缔合型流变及水凝胶材料^[28]。该类功能材料在药物控制释放、组织工程支架等方面展示出潜在的应用。

本文合成了侧链含 α -环糊精的聚丙烯酸(PAA- α -CD)作为主体聚合物及偶氮苯修饰的聚合物(PAM-Azo)作为客体聚合物,通过PAA- α -CD与PAM-Azo之间的主体相互作用,制得了光响应超分子水凝胶。通过 ^1H NMR、2D NMR表征证实了 α -CD与Azo的主客体相互作用;通过改变主客体的浓

收稿:2013-04-14;修回:2013-05-22;

基金项目:国家自然科学基金(批准号:NO. 21003005);教育部留学回国人员科研启动基金资助项目;北京市教委科技发展面上项目(KM201210011006);北京工商大学青年教师科研启动基金;

* 通讯联系人,李姝静,女,副教授,主要从事超分子化学研究。E-mail:lishujing@mail.ipc.ac.cn.

度研究了浓度对体系流变性质的影响;通过改变光照波长,研究了超分子水凝胶的光响应性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

α -环糊精(α -CD, 国药集团化学试剂有限公司);对甲苯磺酰氯(99%, Alfa Aesar 公司);聚丙烯酸(PAA, $M_w=250000$, 和光纯药株式会社),偶氮苯-4-苯甲酸(99%, TCI 公司);苯并三氮唑-1-基氨基三(二甲基氨基)磷鎓六氟磷酸盐(BOP, Aldrich 公司)。

Bruker DPX-400 核磁共振波谱仪, VARIAN UNITY-600 核磁共振波谱仪, Hitachi U-3900 紫外-可见光谱仪, Malvern 流变仪, HP-5988A GC/MS 质谱仪。

1.2 实验过程

1.2.1 主体聚合物 PAA- α -CD 的合成 按图 1 合成侧链含 α -CD 的主体环糊精聚合物 PAA- α -CD。如图 1 所示, 6-Tso- α -CD、6-NH₂- α -CD 按照文献[29]和[30]的方法合成。

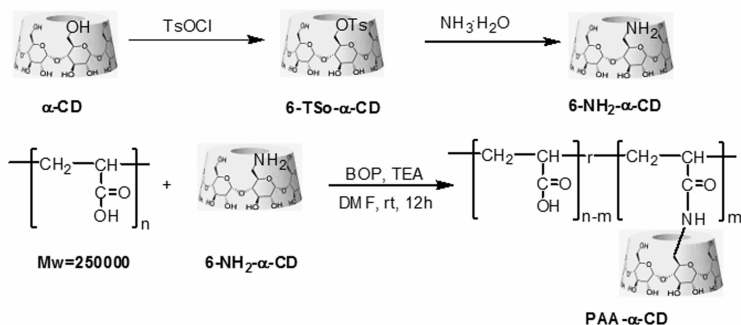


图 1 PAA- α -CD 的合成
Figure 1 Synthesis of PAA- α -CD

聚合物 PAA- α -CD 的合成:称取 500.1mg PAA 溶于 50mL DMF 中,搅拌使其溶解,随后加入 238.6mg(0.65mmol)BOP、89.7 μ L(0.65mmol)三乙胺(TEA)、407.6mg(0.60mmol)6-NH₂- α -CD,室温搅拌 12h,用乙醇沉淀产物。沉淀物溶于水,用截留分子量为 14000 的透析袋透析 7d,最后冷冻干燥得到产物。根据 PAA- α -CD 在 D₂O 中的¹H NMR 谱,计算表明 α -CD 的摩尔分数为 5.0%。

1.2.2 客体聚合物 PAM-Azo 的合成 如图 2 所示,按照文献^[31]的方法合成 C6-Azo。按照文献^[32]合成单体 A,将 C6-Azo 溶于 10mL 干燥的 DMF 中,丙烯酰氯(29.0mg, 0.73mmol)加入上述溶液中,混合溶液在室温搅拌 12h 后倒入 200mL 丙酮中,经过滤后收集沉淀,并用丙酮洗涤两次。产率 41%。

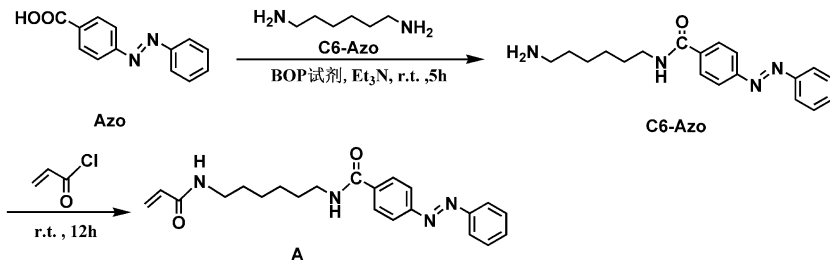


图 2 单体 A 合成路线
Figure 2 Synthesis strategy of monomer A

¹H NMR (DMSO, 30℃, 400MHz): δ 8.79(*t*, 1H), 8.60(*t*, 1H), 8.05(*td*, 2H), 7.96-7.92(*m*, 4H), 7.65-7.59(*m*, 2H), 7.16(*m*, 1H), 6.16(*dd*, 1H), 6.00(*dd*, 1H), 5.46(*dd*, 1H), 3.20(*q*, 2H), 3.08(*q*, 2H), 1.42-1.48(*m*, 4H), 1.13-1.19(*m*, 4H); MS(70eV, EI): *m/z*: 378.5[M⁺].

聚合物 PAM-Azo 根据文献^[32]合成,其结构式如文中图 3 所示。根据 PAM-Azo 在 D₂O 中的¹H NMR 谱,计算表明 Azo 的摩尔分数为 5.0%。

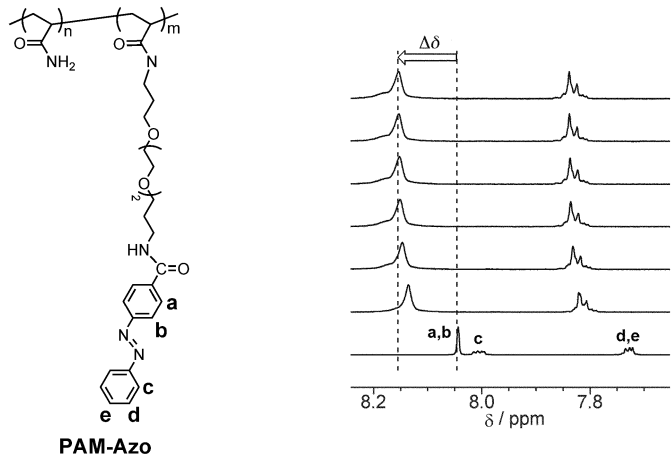


图 3 不同浓度 α -CD 存在下 PAM-Azo 在 5.0mM NaHCO_3 和 5.0mM Na_2CO_3 的 D_2O 缓冲溶液中的 ^1H NMR 谱, $[\alpha\text{-CD}]=0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0$ 和 12.0mM

Figure 3 ^1H NMR spectra of PAM-Azo in the presence of various concentrations of α -CD measured in D_2O containing 5.0mM NaHCO_3 and 5.0mM Na_2CO_3 at 30°C . $[\alpha\text{-CD}]=0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0$ and 12.0mM

2 结果与讨论

2.1 PAA- α -CD 和 PAM-Azo 的主客体相互作用

α -CD 与偶氮苯在水溶液中可以形成稳定的包结物。本文超分子体系的构筑选用侧链含 α -环糊精的聚丙烯酸(PAA- α -CD)作为主体聚合物,其合成路线如图 1 所示, ^1H NMR 测得聚合物中 α -CD 含量为 5%,平均每 20 个丙烯酸单元含一个 α -CD 基团。侧链含偶氮苯的聚丙烯酰胺(PAM-Azo)作为客体聚合物,其结构式如图 3 所示,GPC 测得 PAM-Azo 分子量 $M_n=4.0\times10^5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ^1H NMR 测得聚合物中疏水单元 Azo 的含量为 5%,平均每 20 个丙烯酸单元含一个 Azo 基团。

首先,采用 ^1H NMR 方法分析了 α -CD 与 PAM-Azo 的主客体作用。图 3 为不同浓度 α -CD 存在下 PAM-Azo 的 ^1H NMR,从图中可以看出,随着 α -CD 浓度的升高,偶氮苯所有的质子向低场移动,表明 α -CD 与 Azo 基团发生包结作用^[31]。如图 4 所示,以质子 a 化学位移的 $1/\Delta\delta$ 对 $1/[\alpha\text{-CD}]$ 作图,通过 Benesi-Hildebrand 方程计算得出 α -CD 与侧链 Azo 基团的包结比为 1:1,表观结合常数为 $6.0\times10^3\text{M}^{-1}$,与文献报道的数值相近。

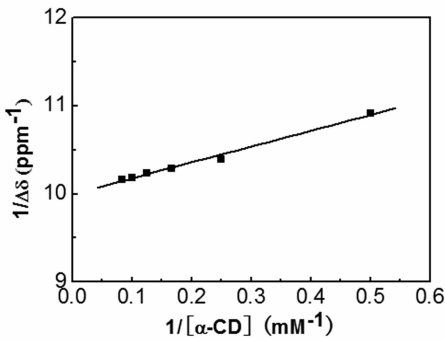


图 4 根据 Benesi-Hildebrand 法,做 $1/\Delta\delta$ 与 $1/[\alpha\text{-CD}]$ 的双倒数图

Figure 4 Benesi-Hildebrand plots of $1/\Delta\delta$ against $1/[\alpha\text{-CD}]$ for PAM-Azo with α -CD

为了研究 PAM-Azo 与 PAA- α -CD 之间的主客体作用,测定了 PAA- α -CD 与 PAM-Azo 混合样品的二维核磁谱。如图 5 所示,由图中可以看出, α -CD 空腔内的 H3、H5 质子与偶氮苯 Azo 的各个质子之间有明显的交叉峰,表明聚合物 PAM-Azo 中 Azo 基团可以被 PAA- α -CD 侧链的 α -CD 包结。以上结果表

明, PAA- α -CD 与 PAM-Azo 相互作用是通过 α -CD 空腔和聚合物侧链的 Azo 基团发生包结缔合作用。*trans*-Azo 在紫外光光照下可以异构为 *cis*-Azo, 图 6 为 PAA- α -CD 与 PAM-Azo 混合溶液在 365nm 紫外光光照后的 2D NOESY 谱, 从图中可以看出, α -CD 空腔内的 H3、H5 质子与 *cis*-Azo 的各个质子之间无明显的交叉峰, 表明 PAM-Azo 侧链的 *trans*-Azo 基团异构为 *cis*-Azo, 不能被 PAA- α -CD 侧链的 α -CD 包结。

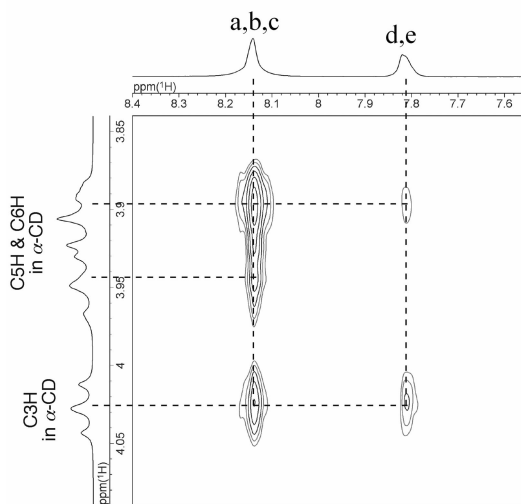


图 5 $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PAM-Azo 和 $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 聚合物 PAA- α -CD 混合溶液在 5.0mM NaHCO_3 和 5.0mM Na_2CO_3 的 D_2O 缓冲溶液中的二维 NOESY 谱

Figure 5 Partial 2D NOESY NMR spectrum of $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PAM-Azo with $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PAA- α -CD measured in D_2O containing 5.0mM NaHCO_3 and 5.0mM Na_2CO_3 at 30°C

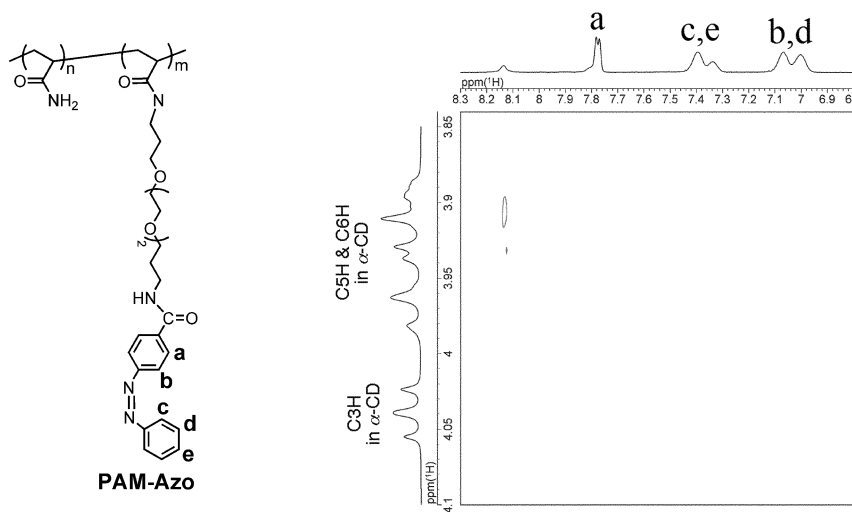


图 6 $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PAM-Azo 和 $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 聚合物 PAA- α -CD 混合溶液光照后在 5.0mM NaHCO_3 和 5.0mM Na_2CO_3 的 D_2O 缓冲溶液中的二维 NOESY 谱

Figure 6 Partial 2D NOESY NMR spectrum of $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PAM-Azo with $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PAA- α -CD after irradiation with UV light (ca. 365nm) measured in D_2O containing 5.0mM NaHCO_3 and 5.0mM Na_2CO_3 at 30°C .

2.2 溶液性能的研究

2.2.1 体系的溶液粘度 主客体相互作用会对体系流变性能产生影响, 通过聚合物侧链的主客体识别在不同聚合物链间产生交联作用, 形成较大的流体力学体积, 使溶液流变性能产生骤变。我们采用粘度法研究了主客体聚合物的相互作用。主客体聚合物体系的粘度与主客体聚合物的浓度密切相关, 如图

7a 所示,固定 PAA- α -CD 浓度为 $50\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,体系粘度随 PAM-Azo 的加入先增加后降低,当 PAM-Azo 浓度达到 $36\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,体系粘度达到最大。如图 7b 所示,固定 PAM-Azo 浓度为 $36\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,体系粘度随着主体聚合物 PAA- α -CD 的加入先增加后降低,当主体聚合物浓度达到 $50\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,体系粘度达到最大。图 7a、7b 两条曲线的最大值处对应于 α -CD 与 Azo 的摩尔比为 1:1,也即主客体之间的包结比为 1:1。PAA- α -CD 与 PAM-Azo 通过聚合物侧链的主客体识别形成聚合物交联网络,引起溶液粘度的增加。但是,当高分子侧链的主客体基团的摩尔比例超过 1:1 时,随着主体或者客体聚合物的进一步增加,体系的粘度反而会下降。

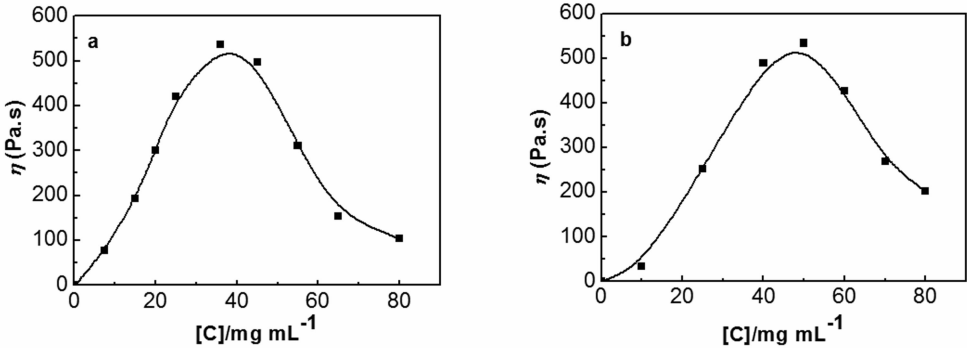


图 7 (a) PAA- α -CD 浓度固定在 $50\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,随着 PAM-Azo 的加入体系粘度的变化;
(b) PAM-Azo 固定在 $36\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,随着 PAA- α -CD 的加入体系粘度的变化

Figure 7 (a) Viscosity η_0 versus concentration of PAM-Azo at constant concentration of PAA- α -CD ($50\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) in an aqueous solution ($T=25^\circ\text{C}$). (b) Viscosity η_0 versus concentration of PAA- α -CD at constant concentration of PAM-Azo ($36\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) in an aqueous solution ($T=25^\circ\text{C}$)

利用主客体识别构筑的包结缔合型流变体材料用作生物材料等的重要优势之一在于其具有触变性。此类流变材料的形成主要依靠主客体间的分子识别,外加的机械作用力可破坏这种分子间作用从而使体系粘度发生变化。图 8 为 PAA- α -CD 与 PAM-Azo 混合溶液的剪切粘度随剪切速率的变化曲线。可以看出,混合溶液的剪切粘度随剪切速率的增加而降低,在剪切速率从 0.1s^{-1} 增加到 100s^{-1} 过程中,体系的剪切粘度下降了 2 个数量级。

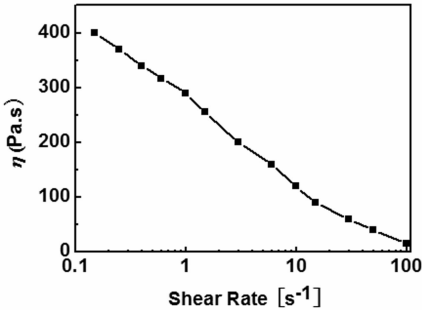


图 8 PAA- α -CD 与 PAM-Azo 混合溶液的粘度随剪切速度的变化

Figure 8 Viscosity of an aqueous solution PAA- α -CD ($50\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) and PAM-Azo ($36\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) in dependence on the shear rate ($T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$)

2.3 凝胶体系的光响应性

偶氮苯及其衍生物具有很好的光响应性, α -CD 与 Azo 间的主客体作用与 Azo 的构象密切相关。 α -CD 可以与 *trans*-Azo 包结而不与 *cis*-Azo 包结,因此此种主客体间的作用可以通过光异构的方法控制。如图 9a、9b 所示,用波长为 365nm 的光光照 PAM-Azo 溶液时,其在 338nm 处的吸收值逐渐下降,说明 *trans*-PAM-Azo 可以异构为 *cis*-PAM-Azo。而用 430nm 的光光照时,*cis*-PAM-Azo 可以异构为 *trans*-PAM-Azo。该顺反异构的过程可以往复多次。

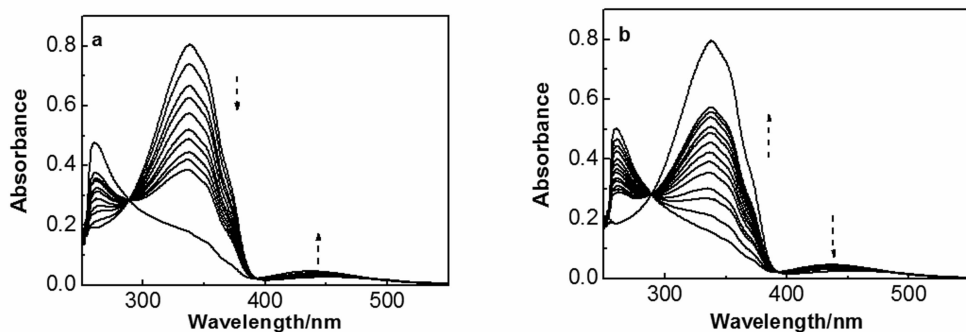


图 9 (a) 0.03mM *trans*-PAM-Azo 的 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 的缓冲溶液在 365nm 光照下随光照时间变化图
(b) 0.03mM *trans*-PAM-Azo 的 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 的缓冲溶液达到光稳态后在 430nm 光照下随光照时间变化图
Figure 9 (a) Time-dependent UV-vis spectra of 0.03mM *trans*-PAM-Azo containing 5.0mM NaHCO_3 and 5.0mM Na_2CO_3 under photoirradiation at 365nm (b) Time-dependent UV-vis spectra of 0.03mM *trans*-PAM-Azo containing 5.0mM NaHCO_3 and 5.0mM Na_2CO_3 at photostationary state under photoirradiation at 430nm

如图 10 所示,将 $60\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PAA- α -CD 与 $43\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PAM-Azo 混合,可以得到红色的超分子水凝胶。可见,主体聚合物侧链的 α -CD 基团与客体聚合物侧链的 Azo 基团之间的主客体包结作用使聚合物链间形成物理交联结构,在 PAA- α -CD 与 PAM-Azo 体系凝胶化的过程中发挥了重要作用。如图 9 所示,PAM-Azo 侧链的 Azo 基团在紫外光(365nm)光照下可以从 *trans* 异构为 *cis*,而在可见光(430nm)光照下可以从 *cis* 异构为 *trans*。因此,我们研究了超分子水凝胶对光的响应性。当用 365nm 的紫外光光照超分子水凝胶时,水凝胶逐渐转变为溶胶。随后,再用 430nm 的可见光光照溶胶,溶胶又转变为凝胶。凝胶/溶胶的转变在紫外/可见光的光照下可以往复多次。

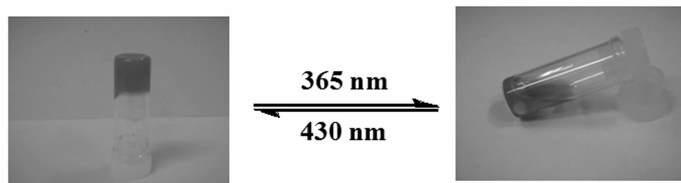


图 10 光照条件下溶胶/凝胶转变图片
Figure 10 Photographs of the light-responsive hydrogel

3 结论

通过侧链含有 α -CD 的聚合物 PAA- α -CD 与侧链含有偶氮基团的聚合物 PAM-Azo 的主客体识别作用制备了光响应的超分子水凝胶。由一维核磁、二维核磁及溶液流变性得到的结果表明,PAA- α -CD 与 PAM-Azo 间可以发生主客体相互作用,并在一定的浓度条件下可以形成超分子水凝胶。同时,PAM-Azo 通过紫外光照射和可见光照射可以使侧链的 Azo 基团发生顺反异构,因此可以通过光控的方法调控体系凝胶向溶胶的转变以及溶胶向凝胶的转变可逆转变,并且此过程可往复多次。此类光响应水凝胶的制备简单易得,同时可通过调控主客体用量控制体系粘度,将是一类很有实用意义的流变性能调节剂。

参考文献:

- [1] Connors K A. Chem Rev, 1997, 97: 1325.
- [2] Szejtli J. Chem Rev, 1998, 98: 1743~1754.
- [3] Li S, Purdy W C. Chem Rev, 1992, 92:1457~1470.
- [4] Wenz G, Han B H, Müller A. Chem Rev, 2006, 106: 782~817.
- [5] Huang F, Gibson H W. Prog Polym Sci, 2005, 30: 982~1018.
- [6] Tomatsu I, Hashidzume A, Harada A. J Am Chem Soc, 2006, 128: 2226~2227.

- [7] Tomatsu I, Hashidzume A, Harada A. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 825~829.
- [8] Guo M, Jiang M, Pispas S, Wu W, Zhou C. *Macromolecules*, 2008, 41: 9744~9749.
- [9] He L, Huang J, Chen Y, Xu X, Liu L. *Macromolecules*, 2005, 38: 3845~3851.
- [10] Sabadini E, Cosgrove T, Taweepreda W. *Langmuir*, 2003, 19: 4812~4816.
- [11] Wang Z, Chen Y. *Macromolecules*, 2007, 40: 3402~3407.
- [12] Tomatsu I, Hashidzume A, Harada A. *Macromolecules*, 2005, 38: 5223~5227.
- [13] Tomatsu I, Hashidzume A, Harada A. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 236~241.
- [14] Mannaker F, Vermonden T, Hennink W E. *Langmuir*, 2008, 24: 12559~12567.
- [15] Mannaker F, Pot M, Hennink W E. *Macromolecules*, 2008, 41: 1766~1773.
- [16] Ma D, Xi X, Zhang L M. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2009, 47: 740~749.
- [17] Ma D, Zhang L M. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6315~6321.
- [18] Wei H, Yu H, Zhang A, Sun L, Hou D, Feng Z. *Macromolecules*, 2005, 38: 8833~8839.
- [19] Zhao S P, Zhang L M, Ma D, Yang C. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 16503~16507.
- [20] Deng W, Yamaguchi H, Takashima Y, Harada A. *Angew Chem*, 2007, 119: 5236~5239.
- [21] Koppmans C, Ritter H. *Macromolecules* 2008, 41: 7418~7422.
- [22] Choi H S, Huh K M, Ooya T, Yui N. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6350~6351.
- [23] Choi H S, Huh K M, Sasaki S T, Yui N. *Macromolecules*, 2003, 36: 5342~5347.
- [24] Choi H S, Takahashi A, Ooya T, Yui N. *Macromolecules*, 2004, 37: 10036~10041.
- [25] Zhao Y L, Stoddart J F. *Langmuir*, 2009, 25: 8442~8446.
- [26] 张小军, 刘尚钟, 吴学民, 李姝静. *化学学报*, 2012, 70: 2066~2072.
- [27] 李姝静, 张小军, 梁海燕, 王心蕊. *化学学报*, 2012, 70: 1013~1020.
- [28] Zhao Y Q, Beck J B, Rowan S J, Jamieson A M. *Macromolecules*, 2004, 37: 3529~3531.
- [29] Zhong N, Byun H S, Bittman R. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39: 2919~2921.
- [30] Melton L D, Slessor K N. *Carbohydr Res*, 1971, 18: 29~37.
- [31] Daisuke T, Li S J, Hashidzume A, Harada A. *Macromolecules*, 2010, 43: 1706~1713.
- [32] Kretschmann O, Choi S W, Miyauchi M, Tomatsu I, Harada A, Ritter H. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4361~4365.

Formation of Supramolecular Hydrogel via Host-Guest Recognition of Hydrophobically Modified Polyacrylamide and α -Cyclodextrin Polymer

LI Shu-jing, LIANG Hai-yan, ZHOU Wei

(*Department of Chemistry, School of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*)

Abstract: A α -cyclodextrin (α -CD) modified poly(acrylic acid) (PAA- α -CD) acting as the host-polymer and an azobenzene-branched polyacrylamide (PAM-Azo) acting as the guest-polymer were prepared. The interaction of PAA- α -CD with PAM-Azo was characterized by ^1H NMR and 2D NOESY NMR spectroscopy. The 2D NOESY NMR spectroscopy indicate that *trans*-azobenzene (*trans*-Azo) units are bounded strongly within the cavities of PAA- α -CD whereas the *cis*-azobenzene (*cis*-Azo) is not bound at all. A supramolecular inclusion complex, formed by PAA- α -CD and PAM-Azo, is accompanied by the formation of a light-responsive hydrogel. Upon photoirradiation with UV light of 365nm, the hydrogel is converted efficiently to the sol phase because the *trans*-Azo units are converted photochemically to their *cis* configuratons, where upon the resulting *cis*-Azo units dissociation from PAA- α -CD. The hydrogel can be recovered from the sol phase by photoirradiation with visible light of 430nm.

Key words: Cyclodextrin polymer; Host-guest interaction; Supramolecular hydrogel; Light-responsive; Azobenzene