

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	カフェ酸由来カテコール含有機能性バイオベースポリマーの精密合成
Title(English)	
著者(和文)	谷崎志帆
Author(English)	Shiho Tanizaki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第319号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:佐藤 浩太郎,石曾根 隆,大塚 英幸,斎藤 礼子,穴戸 厚
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第319号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

東京科学大学
物質理工学院 応用化学系
応用化学コース
佐藤研究室
谷崎志帆

論文題目：カフェ酸由来カテコール含有機能性バイオベースポリマーの精密合成

論文要約：

近年、持続可能な社会形成を目指し、カーボンニュートラルの観点からバイオベースポリマーの開発が盛んに行われている。所属研究室において、天然由来化合物を重合可能なモノマーへと変換し、精密重合を通じた様々なバイオベースポリマーの開発を行ってきた。コーヒー豆の成分であるカフェ酸は、芳香環に隣接する 2 つの水酸基を有するカテコール基を含む桂皮酸誘導体である。カテコール基は、イガいの接着タンパク質や緑茶のカテキンなどに含まれる官能基であり、自然界において接着、抗酸化、抗菌作用など幅広い機能を担っていることが知られ、機能性材料として展開されてきている。そこで本博士論文では、カフェ酸由来カテコール含有新規機能性バイオベースポリマーの開発を目的とした。カフェ酸を出発原料とした種々の水酸基保護ビニルカテコールモノマーの合成および、リビングラジカル重合の 1 種である可逆的付加-開裂型連鎖移動(RAFT)重合による重合制御を検討した。さらに、生成ポリマーについて保護基に応じた簡便な脱保護反応を確率し、主に金属接着プライマーとしての機能性評価を行った。これら研究背景と目的をまとめて第 1 章「緒言」とした。

第 2 章「エステル保護ビニルカテコールの RAFT(共)重合と選択的脱保護」では、エステル型の保護基について検討した。カフェ酸の脱炭酸を、塩基性条件下、100 °C に加熱することで触媒を用いずに定量的に進行させた後、2 種類の酸無水物と反応させることで、アルキル基の長さが異なるモノマーをそれぞれ 1 ポットの反応で合成した(酪酸エステル保護：B₂VC、アセチル保護：Ac₂VC)。これらについて、ジチオベンゾエート型の RAFT 試薬として CDB を用いることで、RAFT 重合による重合制御が可能であることを明らかにした。汎用ビニルモノマーである(メタ)アクリレートとのランダム共重合も行い、保護基の種類や組み合わせる共重合モノマーの骨格により、幅広い熱物性を示すポリマーが得られることを確認した。生成ポリマーの脱保護反応について、1 級アミンを用いた温和な条件下での反応

を行ったところ、フェニルエステルに対してアミド交換が進行することで、種々の共重合体を含めたポリマーについて、定量的かつ選択的な脱保護が可能であり、様々なカテコール含有ポリマーが得られることを明らかにした。

第3章「Boc保護ビニルカテコールの重合と脱保護および接着評価」では、カーボネート型の *tert*-ブトキシカルボニル(Boc)保護基について検討した。カフェ酸の脱炭酸の後、炭酸無水物と反応させることで、エステル保護の際と同様に1ポットでモノマーが得られることを確認した。このモノマーについてもCDBを用いてRAFT重合を行ったところ、分子量分布の狭い($M_w/M_n \sim 1.1$)ポリマーが得られた。Boc基の脱保護は酸または熱により進行することが知られており、今回合成した(コ)ポリマーに対してもトリフルオロ酢酸を作用させる、もしくは加熱することで定量的に脱保護可能であることを確認した。このとき副生するのはイソブテンおよびCO₂のみであり、いずれもガス成分であることから、特に熱脱保護の場合、反応後に精製することなく目的のカテコール含有ポリマーが得られることを明らかにした。これを活かし、金属接着プライマーとしての評価を行い、アルミニウムとウレタン接着剤の組み合わせに対してカテコールポリマーの非常に高い有用性を明らかにした。

第4章「カテコール含有スターポリマーの合成」では、前章で述べたBoc保護ビニルカテコールを用い、RAFT重合によって合成した末端に定量的にジチオベンゾエート基が導入されたリビングポリマーに対し、ジビニル化合物を用いて架橋させることでスターポリマーの合成を検討した。諸重合条件が、得られるスターポリマーの分子量や腕の本数にアタテル影響を比較し、高収率でのスター形成を目指すとともに、機能性官能基であるカテコールを含有した特殊構造ポリマーとしての材料設計へ展開し、接着作用を評価した。

第5章「種々のカテコール類縁体含有ポリマーの合成と機能性評価」では、カテコール類縁体として、種々の桂皮酸誘導体を原料に用いフェノール性水酸基含有ポリマーを合成し、主に接着作用について比較した。水酸基を1~3つ有する種々のポリマーについて、カテコールポリマーと同様にプライマーとしての接着評価を行い、水酸基の数や置換基の種類が与える影響について考察した。

第6章「結言」ではこれらをまとめ、本博士論文を総括した。