

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	谷崎 志帆		審査員主査： Chief Examiner	佐藤 浩太郎

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

近年、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。本博士論文研究では、コーヒー豆の成分であるカフェ酸から誘導されるビニルカテコールに着目した。芳香環に隣接する 2 つの水酸基を有するカテコール基は、自然界において接着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。本博士論文では、カフェ酸由来カテコールを含有した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それぞれの保護基に応じた簡便な脱保護反応を確立し、主に金属接着プライマーとしての機能性評価を行った。

第 1 章「序論」では、本博士論文の研究背景と目的について述べた。

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。カフェ酸を塩基性条件下、金属触媒などを用いない簡便な反応により脱炭酸を行った後、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 2 種類、それぞれ 1 ポットで合成した。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アクリレート類とのランダム共重合も行い、保護基の種類や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と分かった。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、カテコールの選択的な脱保護が可能であることを見出した。

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。エステル保護の際と同様に、炭酸無水物との反応により 1 ポットでモノマーを合成し、CDB を用いて RAFT 重合を行ったところ、分子量分布の狭い(~ 1.1)ポリマーが得られることを明らかにした。Boc 基は酸または熱により進行することが知られており、生成ポリマーについてもトリフルオロ酢酸との反応、もしくは 100 °C 以上に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。副生するのはガス成分のみであり、特に熱脱保護の場合、精製することなく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見出した。

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、ジビニル化合物を作用させるリンキング法を用いて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与える影響を比較し、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、接着作用について評価した。

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。カフェ酸と同様に水酸基を有する桂皮酸誘導体を原料に用い、1 つの芳香環に水酸基を 1 つのみ有するポリビニルフェノール、グアイアコール、シリンゴール、およびシリン保護と高分子反応を用いて水酸基 3 つを有するポリビニルガロールを得た。これらポリマーについて金属接着プライマーとしての評価を行ったところ、前章までで述べた水酸基 2 つのカテコールが最も高い強度を示した。水酸基の数などの観点からその傾向について考察した。

最後に、第 6 章「結言」ではこれらについてまとめ、本博士論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	谷崎 志帆		審査員主査： Chief Examiner	佐藤 浩太郎	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The aim of this doctoral thesis is to develop novel functional bio-based catechol-containing polymers derived from caffeic acid, the component of coffee beans, via living radical polymerization with suitable protecting groups.

In chapter 1, the background and objectives of this research was described.

In chapter 2, two kind of ester-protected vinyl catechol (VC) monomers (butyryl-protected; B₂VC, acetyl-protected; Ac₂VC) were synthesized from caffeic acid. The RAFT polymerization of these monomers proceeded well to afford well-defined polymers. The copolymerization with various vinyl monomers was also conducted and a series of catechol-containing polymers with various thermal properties were obtained. The deprotection reaction under mild condition using primary amine was proceeded quantitatively and selectively.

In chapter 3, another VC monomer, *tert*-butoxycarbonyl (Boc) protected VC (Boc₂VC) was synthesized. The RAFT polymerization of Boc₂VC was proceeded smoothly to obtain well-controlled polymers with narrow molecular weight distributions ($M_w/M_n \sim 1.1$). The resulting polymers were deprotected quantitatively using or heat to afford P(VC) without complicated purification. These polymers were evaluated as a primer for aluminum–urethane adhesion and found to be highly effective through the metal-catechol interaction and bond-forming between catechol and adhesive.

In chapter 4, the synthesis of catechol-containing star polymers was examined. The P(Boc₂VC)s with RAFT terminal were synthesized as the arm polymers, followed by the block copolymerization of divinyl compounds as the cross-linker. The star polymers can be obtained in high yields (>90%) by changing various polymerization conditions.

In chapter 5, various phenol-containing polymers were synthesized and their adhesive properties were compared. Various cinnamic acid derivatives were used as raw materials to obtain the polymers with one OH group (poly vinyl phenol, vinyl guaiacol, and vinyl syringol) and three OH groups (poly vinyl gallol). The resulting polymers were compared as the metal adhesion primers.

Finally, chapter 6 summarized this doctoral thesis.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).