

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	谷崎 志帆	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	佐藤 浩太郎	教授	斎藤 礼子	准教授
	審査員	石曾根 隆	教授		
		大塚 英幸	教授		
穴戸 厚		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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指し、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ている。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ている。下記の全6章から構成されている。

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られている。

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ている。カフェ酸の脱炭酸の後、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(酪酸エステル保護: B2VC、アセチル保護: Ac2VC)をそれぞれ1ポットの反応で合成している。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ている。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が分かっている。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うと、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明らかにしている。

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ている。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が確認されている。このモノマーについてもCDBを用いてRAFT重合により、分子量分布の狭い($M_w/M_n \sim 1.1$)ポリマーが得られることを明らかにしている。Boc基の脱保護は酸または熱により進行することがすでに知られており、今回合成したポリマーに対しても、トリフルオロ酢酸(TFA)を作用させる、もしくは加熱することで脱保護可能であることが確認されている。このときいずれも副生するのはガス成分のみであり、特に熱脱保護の場合、反応後に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ている。さらに、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有用性を見出している。

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の高いリビング重合性を活かし、スターポリマーの合成を検討している。スターポリマーを得る手法のひとつである、末端に官能基を有するリビングポリマーをアームポリマーとし、ジビニル化合物により架橋させるリンキング法を用いて行っている。RAFT重合により合成した、末端に定量的にジチオベンゾエート基を有するP(Boc₂VC)に対し、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物をラジカル開始剤存在下で反応させることで、スターポリマーが得られることを明らかにしている。仕込み比や濃度といった諸重合条件を変え、生成ポリマーの腕の本数などを比較した。さらに、Boc基の脱保護を行うことでスターP(VC)が得られることを見出している。

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ている。カフェ酸と同様に水酸基を有する桂皮酸誘導体である、クマル酸、フェルラ酸、シナピン酸を原料に用い、それぞれのBoc保護ポリマー(ビニルフェノール: VP、ビニルグアイアコール: VG、ビニルシリノール: VS)を得ている。また、シリル保護を利用し重合後に置換基の変換を行うことで、水酸基を3つ有するポリビニルガロール(VGa)も合成している。得られたポリマーについて第3章同様に金属接着プライマーとしての評価を行い、水酸基の数が接着強度に与える影響を比較している。

最後に、第6章「結言」では、本博士論文を総括している。

以上より、本論文はカフェ酸由来のカテコール官能基含有バイオベースポリマー合成法の確立と、バイオベース接着を実現するための接着剤設計に関して述べられたものである。その成果は接着の基礎原理として工学的に重要なだけでなく、幅広い接着剤開発につながることで、すなわち、工業的な貢献も期待される。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。