

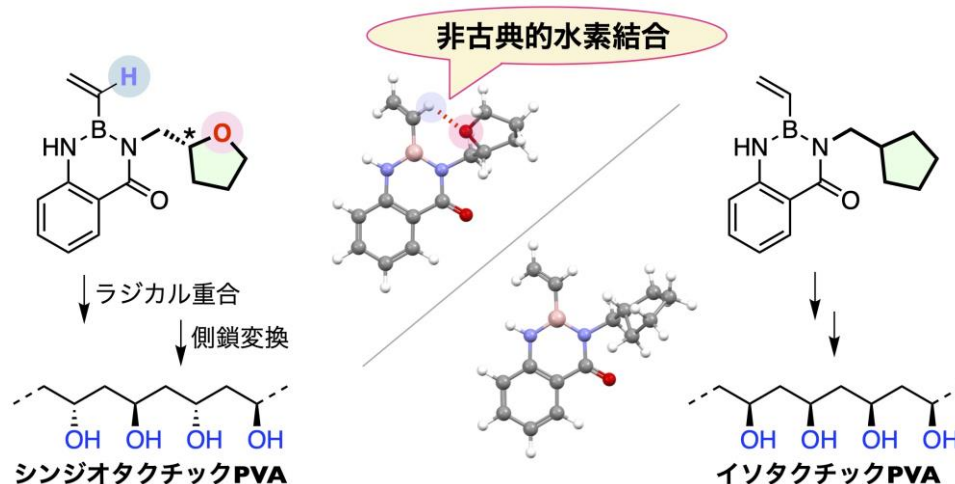
ビニルポリマーの立体構造を制御する新戦略

—弱い相互作用で側鎖の方向を思い通りに—

概要

京都大学大学院工学研究科 化学理工学専攻の西川剛 助教、鈴木宏史 博士後期課程学生（研究当時）、大内誠 教授の研究グループは「非古典的水素結合」と呼ばれる弱い相互作用が鍵となってビニルポリマーの立体規則性（側鎖の方向）が制御される現象を見出しました。立体規則性はプラスチックをはじめとする高分子材料の結晶性や材料の硬さや強靭さといった力学特性に影響を与えることが知られており、さらに安定性や分解性にも影響する可能性があります。しかし、立体規則性を制御する手法はまだまだ限られています。本研究では、高分子材料（ポリマー）の原料となる分子（モノマー）として独自に研究を進めてきたホウ素が二重結合部分に直結した分子に対し、ホウ素上の保護基の適切な位置に酸素原子を導入した分子を設計しました。その結果、重合に関与する二重結合部分の炭素-水素結合と酸素原子の間に働く「非古典的水素結合」という弱い相互作用が重合中のモノマー分子の配座に影響を与えることが明らかとなりました。これにより、側鎖が互い違いに反対方向を向いたシンジオタクチックと呼ばれる立体規則性を有するポリマーが生成することを見出しました。一方で、酸素原子を含まないモノマーからは、側鎖が同じ方向を向いたイソタクチックポリマーが生成し、酸素原子の有無によって全く異なる立体規則性のポリマーを作り分けられることが分かりました。さらに、得られたポリマーはシンジオタクチックの立体規則性を保持したままポリビニルアルコール（PVA）へと変換でき、制御された立体規則性に基づく特異的な結晶化挙動を示しました。本成果は今後、様々なポリマーの立体規則性を制御する新たな手法の開発につながるとともに、ポリマーの物性や機能を目的に応じて設計する材料開発へと発展することが期待されます。

本成果は 2026 年 6 月 1 日 午前 10 時（ロンドン時間）に、国際学術誌「*Nature Communications*」のオンライン版に掲載されます。



ホウ素モノマーにおける非古典的水素結合を活用した立体規則性ビニルポリマー合成
作成：大内研究室

1. 背景

近年、高分子材料には、より高い強度や耐久性、環境への配慮など、高度な物性や機能が求められるようになってきました。こうした要求を満たすためには、ポリマー鎖の一次構造を精密に制御することが重要です。一次構造の中でも特に、ポリマー鎖中に多数存在する側鎖の相対的な向きや規則性、すなわち立体規則性[注 1]は高分子材料の様々な物性に強く影響します。例えば、身の回りのポリプロピレンは立体規則性がイソタクチックに制御される（用語解説[注 1]を参照）ことで結晶化し、プラスチック材料として使用されています。また、身近なポリスチレンの多くは立体規則性が制御されていないアタクチックポリマー（用語解説[注 1]を参照）ですが、立体規則性がシンジオタクチックに制御される（用語解説[注 1]を参照）と、耐熱性や強度に優れたエンジニアリングプラスチックとして利用されます。このように立体規則性を制御することは高分子材料の性能を大きく左右する重要な要素ですが、その制御手法はいまだ限られています。そのため、新たな原理に基づく立体規則性制御手法の開発が強く求められています。

2. 研究手法・成果

今回の成果の鍵は、著者らが独自に研究を進めてきた「ホウ素が二重結合に直結したビニルモノマー」[注 2]の分子設計です。これまでの研究で、ホウ素の上の置換基を様々に検討したところ、かさ高い置換基の導入によってラジカル重合[注 3]挙動が制御され、イソタクチックポリマーが得られることが明らかになっていました。本研究ではその分子設計をさらに発展させ、置換基の中の特定の位置に酸素原子を導入したところ、立体規則性が従来とは大きく変化し、シンジオタクチックポリマーが生成するという現象を発見しました。この酸素原子をメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）に置き換えた分子設計ではイソタクチックポリマーが得られたことから、酸素原子が重合挙動に大きな影響を与えていることが示唆されました。この理由を明らかにするため、核磁気共鳴法[注 4]や量子化学計算[注 5]により分子構造の詳細について調べたところ、酸素原子がビニル基（ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ ）中の炭素に結合した水素原子と相互作用することにより、かさ高い置換基がビニル基に対して非常に近づいた配座が優先的に形成されていることが分かりました。炭素に結合した水素原子と酸素原子の相互作用は「非古典的水素結合」[注 6]と呼ばれ、比較的弱い相互作用ではあるものの、近年において高選択的な触媒分子の設計や分子の結晶構造の理解において重要な役割を果たすことが報告されています。本研究では、この非古典的水素結合によって、重合の際に反応部位であるビニル基近傍に側鎖が大きな立体的効果をもたらし、側鎖同士が互いに離れた配置をとるシンジオタクチック選択性が生じたものと考えられます（図 1）。これまでに立体規則性の制御に対し、このような非古典的水素結合が鍵となっていることを示した研究例はありません。一方、著者らの研究グループでは以前の研究で重合過程で形成されるらせん構造が基盤となったイソタクチック制御に成功しています（参考：*J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147, 12672.）。本研究において酸素原子をメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）に置き換えたモノマーからイソタクチックポリマーが得られたことも、このらせん形成機構による立体規則性制御によるものと考えられます。モノマー構造のわずかな違いによってシンジオタクチックとアイソタクチックの両方の立体規則性を制御できた点は、非常に意義深い結果と言えます。

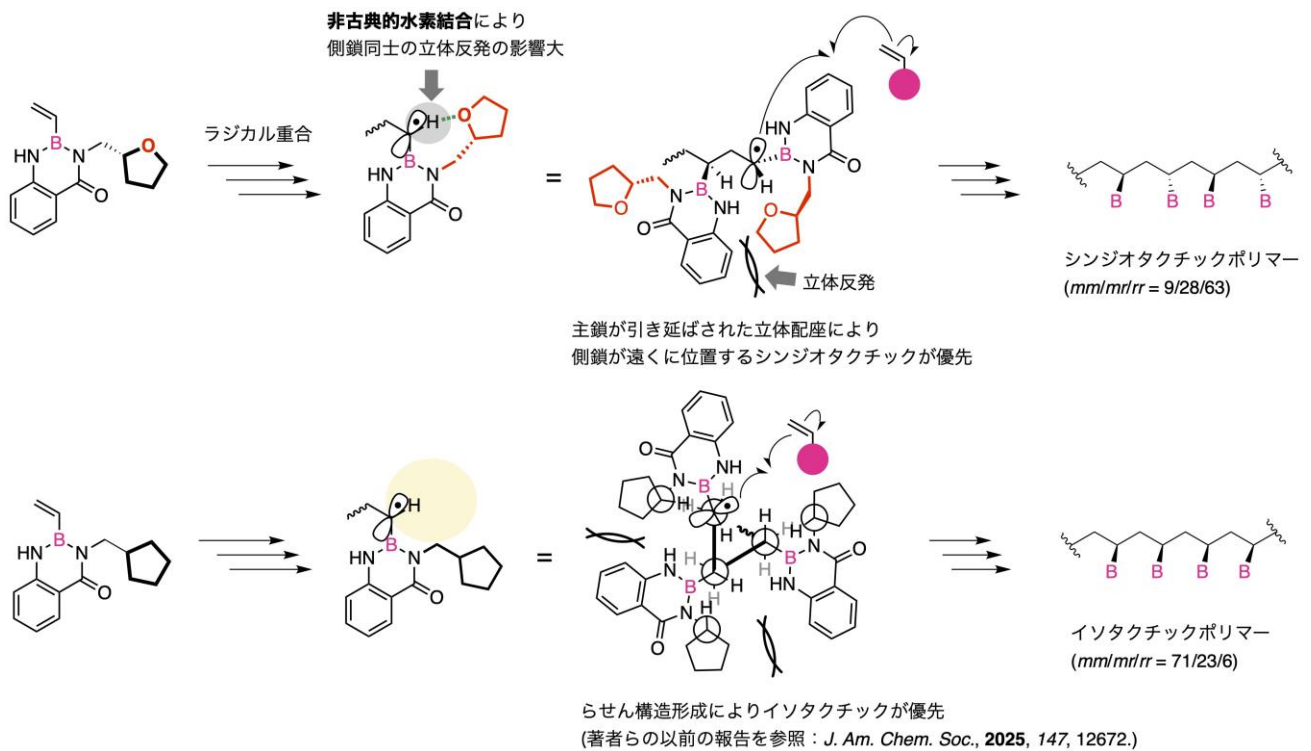


図1 ホウ素モノマー分子内における非古典的水素が立体規則性に与える影響

得られるポリマーはホウ素が直接主鎖に結合した構造となりますが、この炭素-ホウ素結合は炭素-水酸基結合に変換可能です。この変換反応において立体構造は保持されるため、シンジオタクチックに制御された場合、シンジオタクチックなポリビニルアルコール (PVA) の合成が可能となります (図2)。一方、酸素原子をメチレン基 (-CH₂-) に置き換え、非古典的水素結合を形成しないモノマーからはイソタクチックな PVA が得られ、これまでに立体構造が制御されないアタクチックな PVA を与えるホウ素モノマーも見いだしているため、ホウ素モノマーを使い分けることによって多様な立体規則性 PVA の作り分けが可能になったと言えます。さらに、制御ラジカル重合が可能な特徴を活かして、二種類のホウ素モノマーからなるブロックコポリマーを合成した後にホウ素側鎖を水酸基に変換することで、アタクチックセグメントとシンジオタクチックセグメントからなるステレオブロック PVA を合成することにも成功しました。得られたステレオブロック PVA はアタクチックセグメントとシンジオタクチックセグメントのそれぞれに由来する二種類の結晶構造を形成しました。さらに、溶液中でシンジオタクチック部分の高い凝集性を反映した集合体を形成するなど、一般的なアタクチック PVA では見られないユニークな特性を示しました。

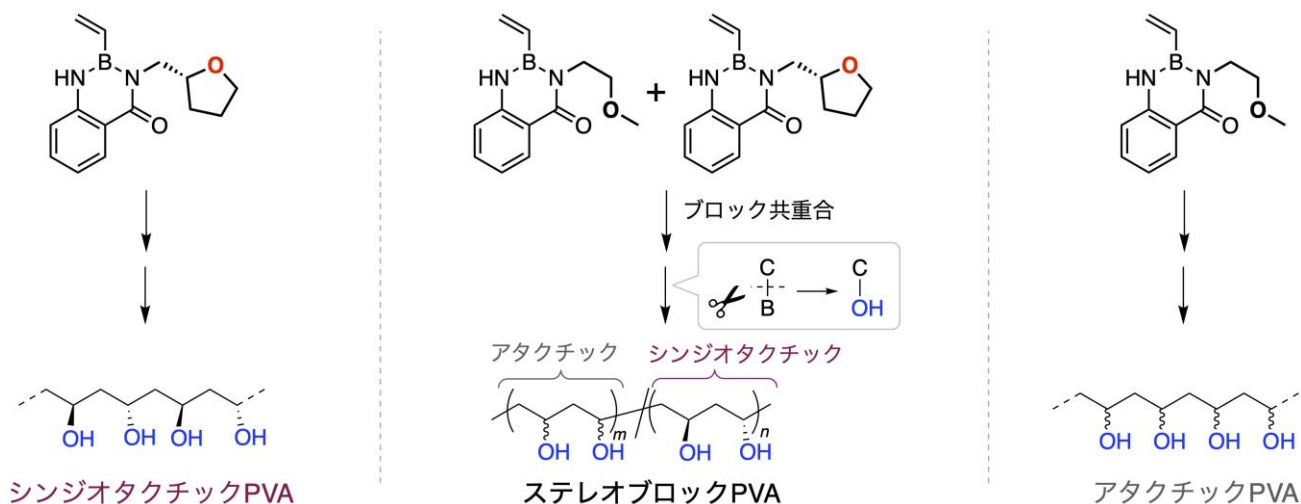


図2 ホウ素保護基設計と側鎖置換による多様な立体規則性 PVA の合成

3. 波及効果、今後の予定

本研究で見出した「ビニル基と側鎖の間に働く弱い相互作用を利用した立体規則性制御」はこれまでの高分子合成で報告されていない新しい概念であり、高分子の立体規則性を制御する新しい手法と言えます。この手法を用いることで、様々なモノマーに対する立体特異性重合が実現する可能性があります。さらに、主鎖に直結したホウ素を様々な官能基へと変換することで、多様な立体規則性ポリマーへの合成が可能になります。立体規則性は、高分子材料の硬さや強さ、分解のしやすさといった物性に深く関わる極めて重要な構成因子です。その制御が可能になることで、目的に応じた高性能な材料設計の実現につながると期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 さきがけ（JPMJPR23N6）、同事業 CREST（JPMJCR23L1）、日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業 [若手研究：JP22K14724、特別研究員奨励費：JP23KJ1374、基盤研究(S)：JP24H00052、学術変革領域研究 化学構造リプログラミングによる統合的物質合成科学の創成（公募班）：JP25H02028]の支援を受けて実施しました。

<用語解説>

[注 1]立体規則性：ビニルポリマーの側鎖において、隣り合う側鎖同士の相対的な置換方向（側鎖の向き）を意味する。側鎖が同じ方向を向いている場合をイソタクチック、互い違いに反対方向を向いている場合をシンジオタクチック、方向に規則性が無い場合をアタクチックと呼ぶ。異なる立体規則性のセグメントがつながったポリマーをステレオブロックコポリマーと呼ぶ。

[注 2]モノマー：重合によってポリマーを合成するための原料となる分子。一般的にポリマーはモノマーの分子構造の繰り返しからなる長い鎖のような構造を持つ。

[注 3]ラジカル重合：対にならない電子（図中では小さな黒い丸で表されている）を持った高活性な化学種が次々とモノマーと結合して鎖のようにつながり、ポリマーを形成する反応。アニオン重合、カチオン重合とい

った他の重合方法と比較して、利用できるモノマーの種類・構造の多様性に富むほか、水によって重合が阻害されないなどの利点を持つ。

[注 4]核磁気共鳴法：磁場中におかれた分子中の原子核が特定のラジオ波と共鳴し、吸収する現象を利用することによって、分子の構造や立体構造を解析するための測定手法。

[注 5]量子化学計算：量子力学に基づいて化学反応のメカニズムや分子の構造・立体配座を推定・予測するための手法。

[注 6]非古典的水素結合：炭素-水素結合中の水素とヘテロ原子（酸素、窒素など）の間の相互作用などの比較的弱い相互作用を呼称する際に用いられる。酸素-水素結合や窒素-水素結合の水素は比較的酸性度が高いため他のヘテロ原子と強く相互作用し、こうした相互作用は水素結合と呼ばれて分子の集合体形成や反応の選択性を説明するために古くから知られていたが、近年では上記のような酸性度の低い水素が示す弱い相互作用も重要な役割を果たすことが見いだされつつあり、古くから知られる水素結合と区別する上で非古典的水素結合と呼ばれることがある。

<研究者のコメント>

「本研究では、ラジカル重合の挙動や立体選択性の制御において非古典的水素結合と呼ばれる弱い相互作用が時に支配的な役割を果たすことを明らかにできました。研究の発端は筆頭著者である鈴木宏史君が別の狙いを持って合成した酸素原子を持つモノマーが予想外の重合挙動を示したことでしたが、対照実験や量子化学計算によってその原因を明らかにしていく過程はまさに化学研究の醍醐味が詰まったものでした。並々ならぬ熱意を持って研究に取り組んだ鈴木君と共にこれを経験できたことは研究者冥利に尽きます。」（西川剛）

<論文タイトルと著者>

タイトル：The Key Role of an Intramolecular Non-classical Hydrogen Bond of Vinylboron Monomer for Stereoselective Polymerization（ビニルホウ素モノマーの立体規則性制御重合における分子内の非古典的水素結合の役割）

著者：鈴木宏史、西川剛、大内誠

掲載誌：*Nature Communications*

DOI：10.1038/s41467-026-73603-1