

特集 キラリティが拓く高分子のきらりと光る活かし方

# シリカはキラリティのかたまり？



## 金 仁華

神奈川県立大学化学生命学部応用化学科  
[221-8686] 横浜市神奈川区六角橋3-27-1  
教授、理学博士。  
専門は高分子材料化学。  
<https://chembiochem.kanagawa-u.ac.jp/lab/jinlab/>

### 1. はじめに

シリカはその示性式 $\text{SiO}_2$ から見て地味である。が、ある時期を機に、シリカはナノ材料の先端を走る寵児に変わり、化学はもちろん、医学までもシリカに注目するようになった。時は1992年、発表されたのはメソポーラスシリカである。界面活性剤からなるミセルをテンプレートにし、アルコキシシランの加水分解縮合から得られるシリカ、通称MCM-41、その粉末の内部構造はメソ孔がハニカムのように精密かつびっしり詰められたわけである。手法は単純明快：何かしらの鋳型（テンプレート）さえあれば、ゾルゲル反応はその鋳型通りの形状・構造をシリカにコピーできる。言い換えれば、鋳型選びがうまければうまいほど、シリカに期待感が高まる。キラルシリカはその鋳型選びにねじれを導入したことから始まった。2000年、新海らのヘリカルシリカの報告による幕開けである<sup>1)</sup>。

### 2. ねじれの鋳型

分子構造の次元でのキラリティは、往々点不斉、軸不斉、面不斉で語られる。対して、キラル分子が集合した場合、いわゆる自己組織化が進行すると、特異的な集合体構造（形状）が発現することが多い。その代表的な形状としてよくあらわれるのはねじれ（螺旋）である。分子レベルでの左右対掌体それぞれの集合体は、右巻きか左巻きかの一方のねじれを形成し、新たに集合体レベルでの対掌体を発現する。このねじれを鋳型にしたシリカ合成では、キラル分子の構造次第で、集合体が片巻、二重巻きなどの螺旋体に成長したり、螺旋ピッチも変化したり、やがてこれらの情報はシリカに転写される。美しいヘリカルイメージを電子顕微鏡にていきいきと映すことが、ねじれ鋳型を利用して得られるキラルシリカの大変魅力的な見せ場である。

### 3. ねじれの見落とし

「キラルシリカ」というタームが盛んにあらわれたのはシリカにねじれ形状を付与することができたときからで

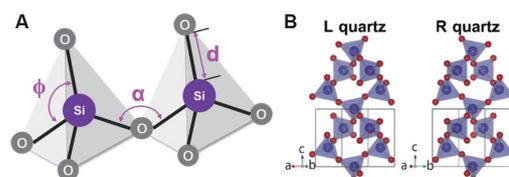


図1 水晶における非正四面体 $\text{SiO}_4$  (A) およびそれらの空間配置 (B) のイメージ

ある。しかしである。今から213年も前に、パスツールの酒石酸の旋光性発見より36年も早く、シリカである天然の水晶が光学活性を示すことが報告されていた<sup>2)</sup>。言うまでもなく、水晶は光学活性のキラルシリカである。当然水晶は螺旋の外形をもたない、でも入射偏光を巧みに回転させる。その謎は20世紀後半の放射線化学の研究により解明される。端的に言えば、水晶のキラリティは、共有結合を繰り返し広げる $\text{SiO}_4$ 四面体が三次元空間にて右か左かの巻きの螺旋コンフォメーションを形成することに由来する。それはさらに $\text{SiO}_4$ が正四面体ではないことに由来する(図1)<sup>3)</sup>。水晶という結晶性シリカは不斉構造を内部結合にしっかり配置しているわけである。

ねじれに特化したシリカに関する研究報告は数多い。しかし、その多くは「キラリティ＝螺旋」に偏重しており、一つ見落としがちなことがあった。それは螺旋形状を形成するSi-O結合に関する問題意識の希薄さである。合成シリカフレームそのものは所詮アモルファス。ゆえに、シリカのネットワーク内部を連ねる数え切れないほどの四面体 $\text{SiO}_4$ は三次元空間でどのように結合分布しているのか、知る術がない（その道の専門家ならできるはずでは？）。そのため、筆者らはただ単純にシリカの光学活性は一体どの結合に由来しているのかに関心を寄せた。つまり、シリカの螺旋外形に頼らない光学活性発現要因の探索である。

### 4. キラリティはSi-O結合にあり

通常のシリカゲルは光学活性を示さない。当たり前のことである。もし、シリカが光学活性を示すなら、まずシリカはキラリティ（それが外形によるか、内部構造によるかは問わない）であると同時に、エナンチオマー過剰状態であることが前提条件である。筆者らは、鎖状ポ

リエチレンイミン (PEI) とキラル酒石酸 (D- or L-Tart) からなる自己組織化錯体PEI/Tart (これは光学活性の固体粉末、しかも結晶性を示す) が、水性媒体中にて触媒的なテンプレートとして働き、テトラメトキシラン (TMOS) の加水分解縮合を容易に起こすことを見いだした。このプロセスでは、加水分解縮合反応は水性媒体相では起こらず (solの形成なし)、錯体外表面だけにて進行し、まるで固相重合のようにシリカは錯体表面で成長する。これで得られるハイブリッドSiO<sub>2</sub>@PEI/Tartの形状は基本的にナノファイバーからなるバンドルである<sup>2)</sup>。それらを高温焼成し、有機成分のPEI/Tartを除去した後、ECD (紫外-可視円二色性) およびVCD (赤外円二色性) スペクトルで調べると、Si-O結合の紫外吸収または赤外線吸収波長帯にて、明確な鏡像関係のコットン効果が見られる (図2)。つまり、*ee*-100%の酒石酸を不斉源として得られるシリカゲルは対掌体であり、エナンチオマー過剰状態である。当然であるが、*ee*-0%で得られるシリカは光学活性を示さない。このプロセスは光学活性の酸化チタン合成にも容易に利用できる。

筆者らは酒石酸の不斉情報がシリカに転写されるのは、錯体結晶表面の無数のキラリティ活性点が引き起こすエナンチオマー選択的な重縮合だと考える<sup>2)</sup>。PEI/Tartの錯体組成中の酒石酸エナンチオマー割合をラセミ体に近いギリギリ*ee*-4%まで落とし、それを触媒的なテンプレートに用い、乳酸チタンの加水分解縮合を試みたところ、D体とL体いずれ*ee*-4%の錯体から得られた酸化チタンはバンドギャップ由来の吸収波長にて、鏡像関係の顕著なCD活性を示した (図3)<sup>4)</sup>。おそらく、結晶性錯体PEI/Tartの内部はラセミ体ででき上がり、その外表面がわずかに過剰のDまたはLで構成されたに違いない。その不斉界面がシリカ・チタニア生成におけるエナンチオマー選択性を左右する鍵だと考えるのが现阶段の精一杯のモデルである。

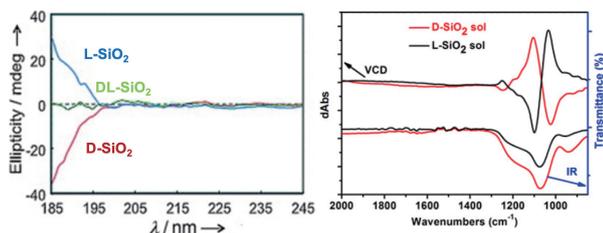


図2 シリカのECD (左) およびVCD (右) スペクトル

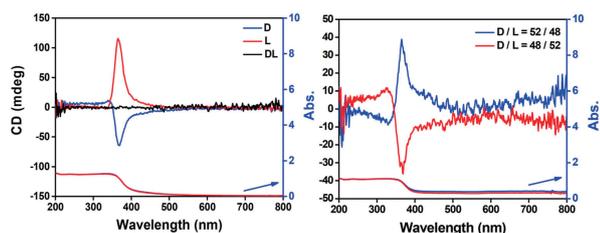


図3 酒石酸D/L組成変化で得られたアナターゼ酸化チタンのCDスペクトル

## 5. キラルシリカのポテンシャル

PEI/Tart錯体によるシリカまたは酸化チタンへの光学活性付与の手法はきわめてシンプルである。しかし、キラルシリカに何が期待できるかが問われる。非常に驚くべきなのは、筆者らの方法で得られるキラルシリカはまったく「万能」と言えるほど、表面吸着した有機、高分子、金属イオンなど紫外・可視光域で吸収帯を有するほとんどの物質に誘起CD活性をもたらす。しかも、固体シリカ不斉場 (Reactorに等しい) から別の固体物質を合成した後に、シリカを完全除去すると、その合成された物質、たとえば、金属ナノ粒子、ラジカル重合架橋ポリマー、付加重縮合架橋ポリマーに不斉情報が転写され、CD活性を示す<sup>2),3)</sup>。やや物足りないことと言えば、不斉有機合成では、このキラルシリカはいまだに不斉触媒的な戦力にはなっていない。反応を立体空間にて識別・制御するには、シリカの不斉構造の精密性が欠けていると思われる。ただし、幸いなことに、不斉触媒コンセプトとは違うが、パラジウム担持したキラルシリカ触媒は、C-Cカップリングで生成する2,2'-dimethoxybiphenylを、one-potのその場で軸不斉由来の光学活性の結晶体に成長させることができる<sup>5)</sup>。

筆者らのキラルシリカは不斉由来の光情報の発現において、実は長けている。キラルシリカに物理吸着または化学結合されたアキラルな物質は、シリカのキラリティのお陰でまるでキラリティになったように振る舞い、常に顕著なCD信号を示す。このことを踏まえて考えると、アキラルな発光性物質をゲスト化合物としてキラルシリカに吸着・結合させたら、発光体のパフォーマンスにキラリティ挙動である円偏光発光 (CPL) が期待できるはず。案の定、金属酸化物、ペロブスカイト、ポルフィリンなどの発光性物質はキラルシリカに操られ、鏡像関係の円偏光発光活性を示す<sup>6)</sup>。

## 6. おわりに

ありふれるシリカであるが、その内情はいまだに不明。通常のシリカゲルというかたまりには、結合内部に不斉中心を持つ左右対掌体残基 (SiO<sub>4</sub>) が多く存在し、それらがラセミ体のように混在するだろう、と筆者は思う。シリカにSi-O結合由来の光学活性が発現するのはその左右対掌体が選択的に合成されているからである。

## 文 献

- 1) J. Jung, Y. Ono, K. Hanabusa, and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5009 (2000)
- 2) R. -H. Jin, *Chem. Eur. J.*, **25**, 6270 (2019)
- 3) X. Liu, and R. -H. Jin, *Chem. Synth.*, **1**, 14 (2021)
- 4) K. Oota and R. -H. Jin, *Dalton Trans.*, **52**, 9913 (2023)
- 5) S. Yoshimori and R. -H. Jin, *Chirality*, **37**, e70026 (2025)
- 6) X. Liu, and R. -H. Jin, *Chem. Synth.*, **2**, 7 (2022)