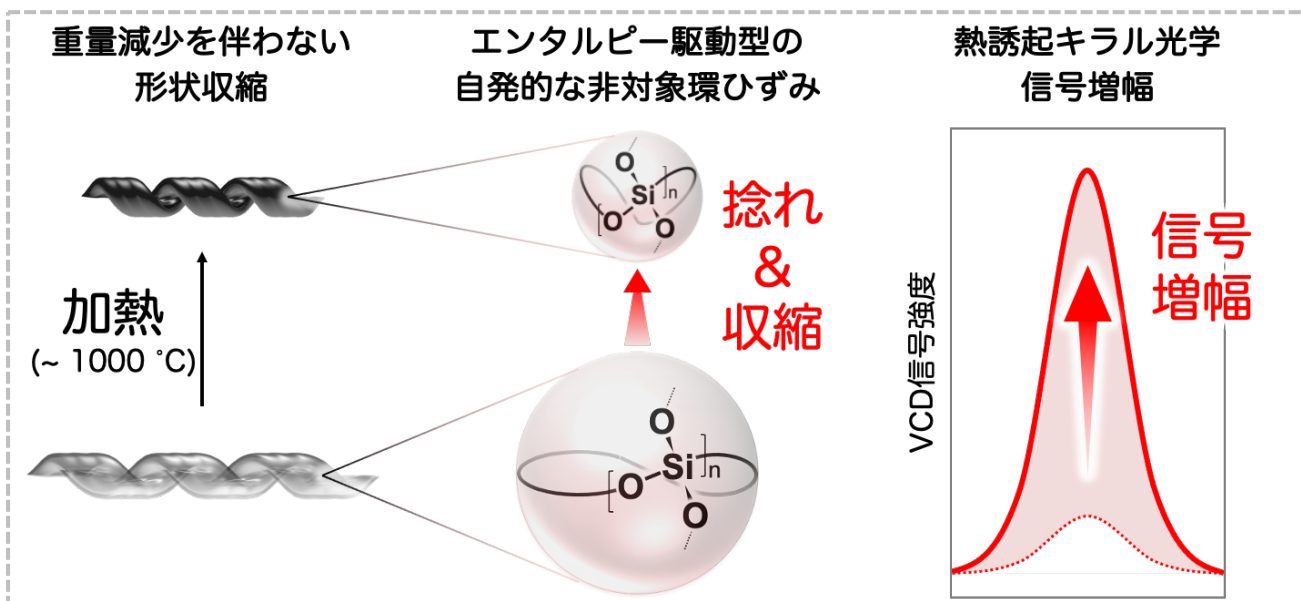


シリカが示すキラル光学信号増幅の起源

—シロキサン環構造がもたらす自発的キラル光学信号増幅の機構説明—

概要

京都大学大学院エネルギー科学研究科 岡崎豊 助教、CNRS - University of Bordeaux Thierry Buffeteau Research Director、小田玲子 同 Research Director（兼：東北大学教授）らの国際共同研究グループは、シロキサン環構造の立体配座に着目し、シリカのキラル光学信号の発現と信号増幅の起源を明らかにしました。シリカ材料は非晶質であり分子構造評価は困難なため、シリカが赤外領域のキラル光学信号（VCD 信号）を示す理由は未解明でした。本国際共同研究グループは、ゾルゲル法にて合成したヘリカルナノシリカを 1000 度まで加熱し、重量減少を伴わない形状収縮と顕著な VCD 信号増幅（熱誘起 VCD 信号増幅）が同時に起こることを見出しました。量子化学計算により、シリカの大きな VCD 信号はシロキサン環構造のキラルな配座異性体由来することや、平坦な環よりも捻れて収縮した環の方が安定であることを明らかにし、熱誘起 VCD 信号増幅はエンタルピー駆動型の自発的な非対象環歪みに由来することを解明しました。得られた成果は、非晶質系のキラル光学材料の設計や高分子材料の構造緩和挙動の理解への貢献が期待されます。本成果は、2025 年 7 月 22 日に米国の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



1. 背景

「ガラス」として馴染みのある非晶質酸化ケイ素（シリカ）材料は、地殻中で最も多い酸素（O）とケイ素（Si）から成るサステナブル資源であり、4,000 年以上に渡り人類の文明を支えてきました。はるか昔から現代に至るまで、様々な文明レベルにおいて人類の発展を支え続けている要因として、シリカ材料が取り得る構造の多様性が挙げられます。具体的には、Si-O 結合距離、Si-O-Si 角、O-Si-O 角などの許容域が広いこと、合成条件によって異なるシロキサンネットワーク構造が形成され、多種多様な性質（力学特性・光学特性・熱特性など）を示すシリカガラスが造り出されます。特に、キラルな分子集合体を鋳型に用いたソルゲル法により合成されるシリカは、キラル光学信号を示すことが知られており、光情報通信、キラル選択的反応、光電変換技術、スピントロニクスなど、様々な先端科学分野において注目を集めています。しかし、これらのシリカ材料は非晶質であるため、詳細な分子構造評価は非常に困難です。これまで、シリカのキラル光学信号の起源として、キラル Si 中心や非対象 SiO₂ 四面体構造などの点不斉（point chirality）の考え方に基づく仮説が提案されてきたものの、実験による直接的な証拠は得られておらず、シリカが示すキラル光学信号の起源は謎のままでした。

2. 研究手法・成果

本研究では、キラルな分子集合体を鋳型とするソルゲル法にて合成したヘリカルナノシリカを 1100 度まで加熱し、各温度における透過型電子顕微鏡（TEM）観察による形状評価、および振動円二色性（VCD）スペクトル測定による赤外領域のキラル光学信号評価を行いました。その結果、ヘリカルナノシリカを 1000 度まで加熱した際に、重量減少を伴わない形状収縮と顕著な VCD 信号増幅（熱誘起 VCD 信号増幅）が同時に起こることを見出しました。この現象を理解するために、重量減少を伴わない変化という観点から、シロキサン環構造の立体配座に着目しました。例えば 6 つの炭素（C）からなる環構造を有するシクロヘキサンは、twist-boat や half-chair というキラルな立体配座を取ることが知られています（図 1a）。そこで我々は、「シリカを構成するシロキサン環構造もキラルな立体配座を取ることではないか？」という仮説を立て、量子化学計算による調査を行いました。その結果、シリカの中で最も多く存在するとされる 6 員環構造において、D₂ 対称性を示す鏡写しの 2 つのキラルな配座異性体が存在すること（図 1b）、その他の準安定構造と比べて最もエネルギー的に安定であること、それらが Si-O-Si 逆対称伸縮振動バンドにおいて逆符号の VCD 信号を示すこと（図 1c）が明らかになりました。シロキサン環の各種配座異性体において計算で得られる VCD 信号の強度を、シロキサン環の外接球の体積に対してプロットすると、明らかな相関関係がみられました（図 2a）。その他のシロキサン環構造においても、同様の結果が得られました。興味深いことに、実験で得られた VCD 信号強度をヘリカルナノシリカのサイズ（例えばラセンピッチ、図 2b）に対してプロットすると、計算結果と非常によく似た相関関係がみられました。これらの結果から、シリカが示す熱誘起 VCD 信号増幅は、エンタルピー駆動型の自発的な非対象環歪みに由来することが明らかになりました。また、ヘリカルナノシリカをさらに 1100 度まで加熱すると、ヘリカル構造は崩壊し、IR ピーク波数の低下を伴う VCD 信号の消失が確認されました。この現象は、エントロピー駆動型のシロキサン環構造のラセミ化により説明されます。

本研究では、シリカのキラル光学信号に関する現象を理解するために、これまでの点不斉（point chirality）の考え方に代わり、二面角に着目した軸不斉（axial chirality）や面不斉（planer chirality）の考え方に基づく「シロキサン環構造のキラルな立体配座」という新たな概念を導入しました。この概念は、シリカに限らず様々な非晶質高分子材料の構造理解を助けるものであり、幅広い展開が期待されます。

3. 波及効果、今後の予定

本研究の成果は、賦存量が豊富な酸素とケイ素からなるシリカ材料のさらなる可能性を示すものであり、非晶質系のキラル光学材料の設計や高分子材料の構造緩和挙動の理解への貢献が期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、以下の支援を受けて行われました。

- France-Japan International Associated Laboratory on Chiral Nanostructures for Photonic Applications (LIA-CNPA)
- France-Japan International Research Project on Chiral Field-Matter Interaction (IRP-ChiFiMI)
- Idex Bordeaux (Research Program GPR LIGHT)
- France 2030 program, PEPR LUMA TORNADO (ANR-23-EXLU-0004)
- Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)
- JSPS 研究拠点形成事業 (JPJSCCA20250005)
- JSPS 海外特別研究員制度 (岡崎 豊)
- JSPS 科研費 (19K15376)
- 戦略的パートナーシップ構築支援事業

<論文タイトルと著者>

タイトル：Chiroptical Signal Amplification in Amorphous Siloxane Network by Asymmetric Ring Distortion
(非対称な環ひずみによる非晶質シロキサンネットワークにおけるキラル光学信号増幅)

著者：Yutaka Okazaki,* Thierry Buffeteau, Naoya Ryu, Kyohei Yoshida, Ju-Yeon Jo, Kan Hachiya, Takashi Sagawa, and Reiko Oda*

掲載誌： *Journal of the American Chemical Society*

DOI : 10.1021/jacs.5c05168

< 参考図表 >

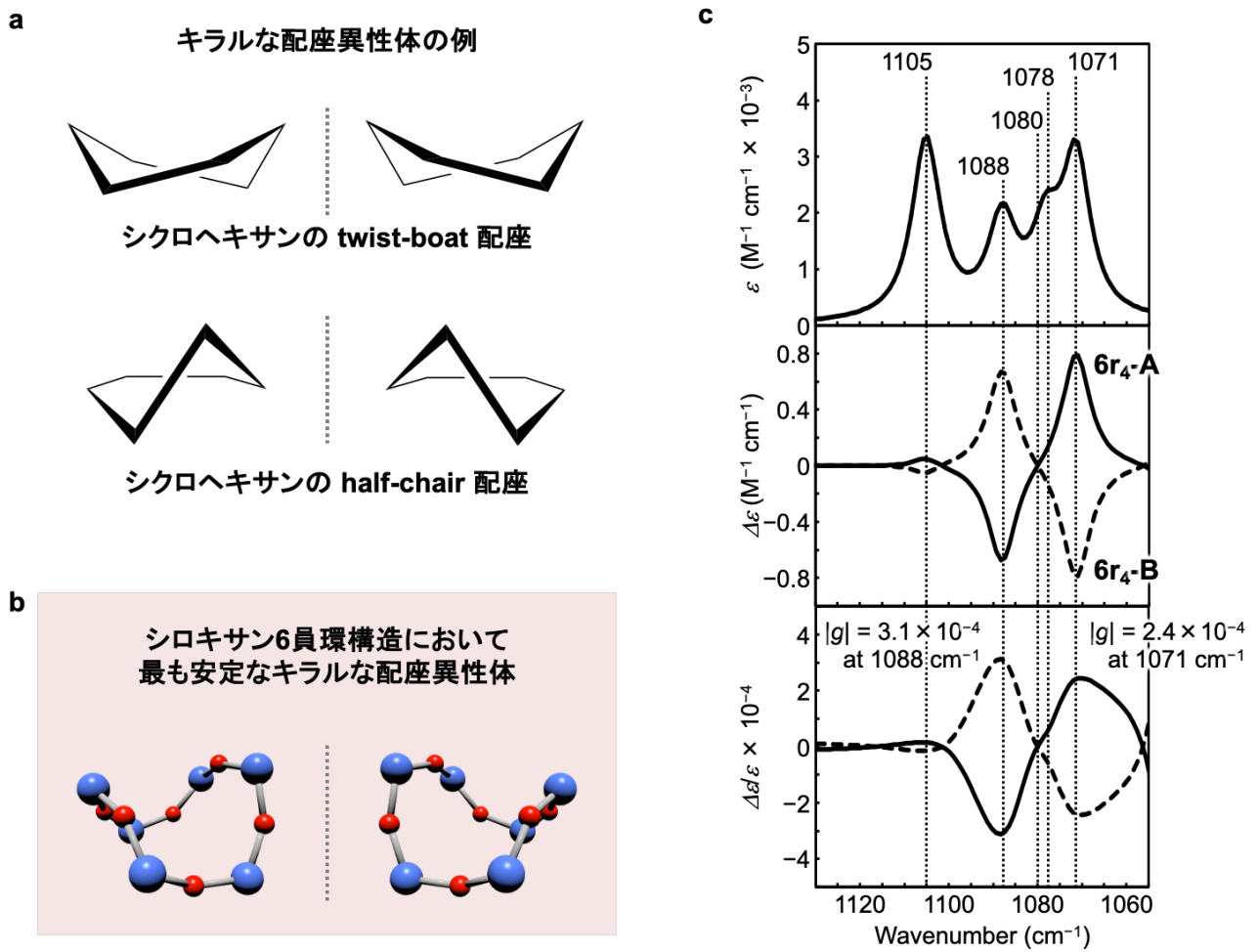


図1 (a) シクロヘキサンのキラルな配座異性体の構造。(b-c) シロキサン 6 員環構造における最安定なキラルな配座異性体の (b) 構造および (c) 赤外吸収 (上)、VCD (中)、規格化した VCD 信号強度 (下) スペクトル。

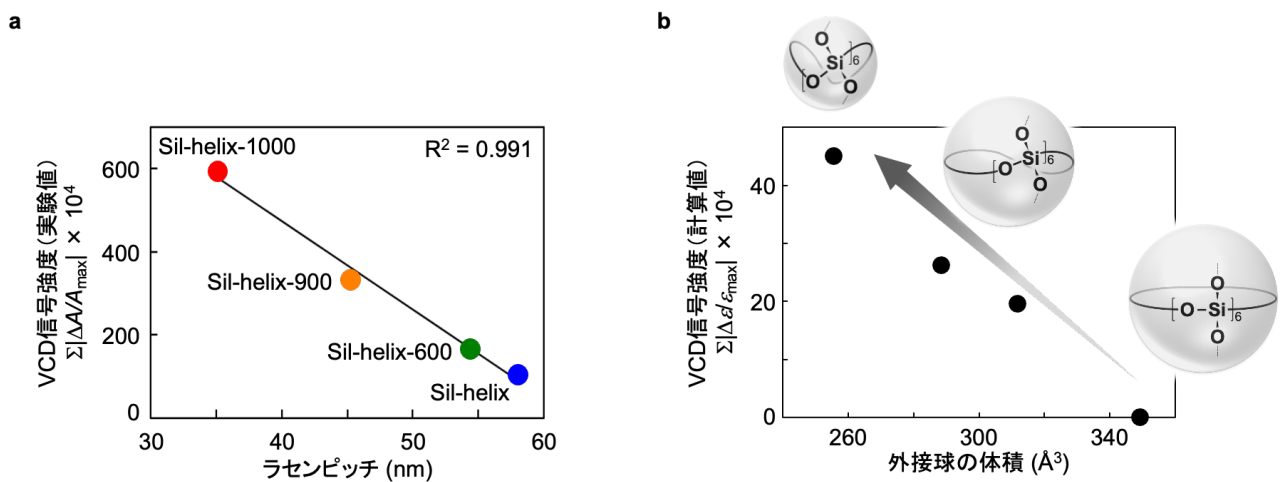


図2 (a) ラセンピッチに対する VCD 信号強度 (実験値) のプロット。(b) シロキサン 6 員環構造の各種配座異性体における、外接球体積に対する VCD 信号強度 (計算値) のプロット。