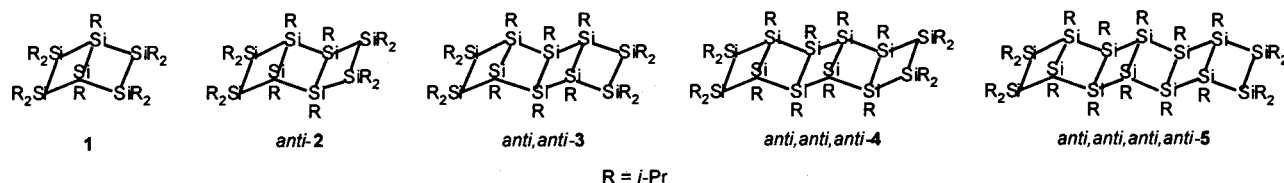


群馬大工 ○田中 陵二・目黒 聡・久新莊一郎・松本 英之

我々は、 σ 共役系の拡張が可能なポリシランとして、ラダーポリシランを創製してきた¹⁾。ラダー型ポリマーに特有な構造と電子的性質を明らかにするにあたっては、オリゴマーからポリマーへのアップサイジング的アプローチをとり、二環式から六環式分子までを研究対象として、これらの立体構造、電子的性質を精査してきた。その結果、ラダーポリシラン類は、ねじれた縮合多四員環型ケイ素骨格に起因する特徴ある構造、性質および反応性を示すことが判明した。ここでは、ラダーポリシランの骨格ねじれの制御について、これまでに得られた知見を報告する。



これらのオリゴシランの構造は、X線結晶構造解析（六環式を除く）によって確定した。アンチ構造をもつラダーポリシランでは、2本のポリシラン鎖がねじれた二重らせん構造をとっている。骨格のねじれの程度は分子内の両端のケイ素-ケイ素結合のなす角（ねじれ角）で計ることができるが、この角度は環数に比例し、二環式<三環式<四環式<五環式の順に大きくなる。この系では、四員環が11個連結すると、ケイ素-ケイ素骨格は一回転すると予測される。なお、炭素類似体（ラダラン）では、このような二重らせん構造は報告されていない。

ラダーポリシランの温度可変²⁹SiNMRスペクトルの測定から、ペルイソプロピル置換体において、溶液状態では右と左ねじれの鏡像配座異性体の間に速い相互交換があることがわかった。この配座交換は環数が増大するにつれて遅くなり、*anti, anti, anti, anti-5*では比較的高温（-5°C）で骨格が凍結する。

三環式分子 *anti-2* を、アセトン・エーテル混合溶媒から再結晶すると、六角板状の単結晶が得られた。結晶の空間群は対称心のない C_2 であり、単位格子に含まれる分子において、ねじれの軸性不斉がすべて等しいことがわかった。いくつかの結晶中の分子の絶対配座を異常分散法によって決定し、ケイ素骨格の軸性不斉が右 (*P*) である結晶と左 (*M*) である結晶が、それぞれ独立に晶出していることを認めた。そこで、溶液から、一つの単結晶のみを育成させる実験を繰り返し行った。その結果、*P* もしくは *M* の分子のみを含む単結晶を得ることができた。また、結晶化において、すでに絶対構造のわかっている結晶粒を種結晶として成長させると、同一の絶対構造の不斉結晶を得ることが可能であり、最適化条件下において最大長3センチ程度の無色透明な結晶を得ることができた。

不斉結晶は131°Cにおいて相転移を起こし、光学的に不活性な結晶相（空間群 C_2/c ）へ不可逆的に変化した。この相転移は1分子あたりの占める体積が転移前と転移後でほとんど変化しなかった。

固体状態において *P* および *M* の不斉結晶の円二色性スペクトルを測定したところ、それぞれ正および負のコットン効果を示すスペクトルが得られ、これらは互いに鏡像関係にあった。これらの吸収は紫外スペクトルにおける最低エネルギー遷移に対応しており、ケイ素 σ 共役系が不斉発色団となっていることが確認できた。

光学不活性化化合物が光学活性結晶として結晶化する現象は不斉結晶化と呼ばれるが、上記の結果は有機ケイ素化合物の不斉結晶化の最初の例である。また、四環式分子 *anti, anti-3* も光学活性な空間群 $P_2_12_12$ をとって結晶化することがわかった。

不斉結晶化に基づくラダーポリシランの光学活性は結晶中のみにおいて現われ、溶液中では消失する。これは、右らせんと左らせんの分子の間に比較的速い交換が起こり、瞬時にラセミ化するためである。そこで、光学活性な置換基を導入し、ラダーポリシランのらせんの制御を試みた。末端をイソプロピル基で、橋頭位を(5)-2-ヘキシル基で置換したラダーポリシランの合成を行い、二環式から六環式までのラダーポリシランを得た。これらはいずれも紫外領域に強い吸収を持ち、四環式から六環式のもの可視領域に最長波長吸収極大を有する。

現在までに、四環式ラダーポリシランのみについて結晶構造が得られたが、このものは右らせんのケイ素骨格を有しており、光学活性な空間群をとって結晶化していた。また、円二色性スペクトルにおいて、二環式、六環式では正の、三環式、四環式では負のコットン効果を示す吸収が出現した。円二色性スペクトルにおけるモル楕円率は環数の増加に従って著しく増大し、六環式では最長波長吸収極大の楕円率が110000と極めて大きな値を取っていた。これらの結果から、光学活性なアルキル基をケイ素骨格上に導入することにより二次元ポリシランのらせん構造を制御できることがわかった。

1) H. Matsumoto, S. Kyushin, M. Unno, and R. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 52 (2000) and references cited therein.