

シルセスキオキサン化合物の

励起状態に関する分子軌道法計算による研究

(群馬大院工) 加藤祐希・工藤貴子

【序】

シロキサン結合(Si-O)で構成される骨格を持つシロキサン化合物は、骨格を形成しているケイ素原子の全部または一部に有機基が結合して成り立っている。シロキサン化合物は骨格において無機的性質を有し、置換基によって有機的性質をもつ特異な化合物である。有機材料単独、または無機材料単独では得られない物性を有する優れた材料を創り出すことを目的に、盛んに研究が行われている。

ポリシロキサンには、Fig1. に示すような四種類の構造単位が存在する。基本構成単位が T 単位であるかご状のポリシロキサンはシルセスキオキサンと総称されている。

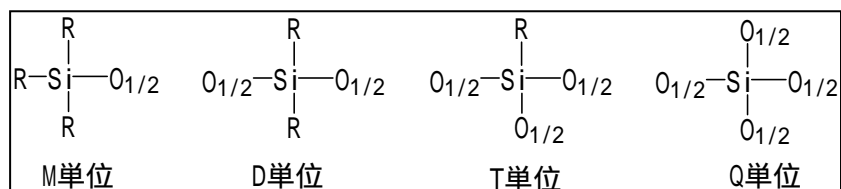
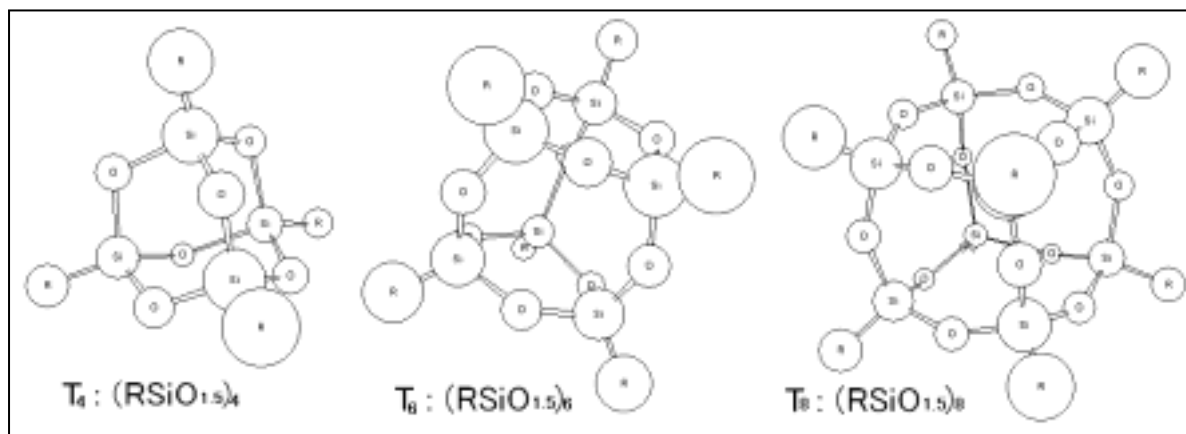


Fig 1. ポリシロキサンの基本構成単位

我々は、シルセスキオキサンの励起状態の詳細について、分子軌道計算を用いて研究を行った。

【計算方法】

シルセスキオキサン($(\text{RSiO}_{1.5})_n$; $n = 4, 6, 8, 10$ R = H, Me, n-Pr, SiH₃, OSiH₃, SiH₂SiH₃, F, Ph, Li) (T_n)の基底状態の構造最適化は主に HF/6-31G(d)によった。また S_1 および T_1 への垂直励起エネルギーは、CIS あるいは TD-DFT 法により計算した。加えて、H 体については一重項励起状態における構造最適化も行った。

Fig 2. シルセスキオキサンの構造 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$; $n = 4, 6, 8$

【結果と考察】

Table 1.にシルセスキオキサンとともに、鎖状のシロキサン化合物の S_1 および T_1 への垂直励起エネルギーの計算結果を示した。

骨格にケイ素が結合している場合、H 体と比べ垂直励起エネルギーが小さくなる傾向が、かごの形状を問わず認められた。これは、置換基が SiH_3 , SiH_2SiH_3 の場合に最低励起に寄与している、Si-Si 間の結合性軌道が影響しているためと考えられる。この傾向は実験において、通常、紫外可視部に吸収を示さないオクタシルセスキオキサンが、シリル置換によって吸収極大を示すようになるという報告とも一致している。また、置換基が Li や Ph の場合にも垂直励起エネルギーが大幅に小さくなった。

また、置換基が同じであれば、分子を構成するシロキサン結合の数や、置換基の数にかかわらず、励起に寄与する軌道は同じであることも判明した。

置換基ごとの励起に關与する軌道の詳細や、一重項励起状態のポテンシャルエネルギー面についても報告する。

Table 1. S_1 , T_1 への垂直励起エネルギー

CIS/6-31G(d)	S_1/nm					
	trisilanol	disiloxane	T_4	T_6	T_8	T_{10}
H	120.11	118.92	108.61	107.72	111.13	109.45
CH_3	120.92	119.75	108.01	108.61	112.13	110.86
SiH_3	143.52	143.39	142.00	141.63	140.35	140.98
SiH_2SiH_3	156.37				159.36	
F	116.70				112.36	
1-Ph	330.02				508.21	
Li	440.18				990.24	

CIS/6-31G(d)	T_1/nm					
	Trisilanol	disiloxane	T_4	T_6	T_8	T_{10}
H	130.14	129.01	115.17	114.79	116.44	115.09
CH_3	131.04	129.82	115.97	116.44	117.29	117.70
SiH_3	173.44	172.70	169.19	169.38	166.70	167.51
SiH_2SiH_3	185.19				186.57	
F	126.65				117.63	
1-Ph					363.87	
Li	440.18				990.24	

【引用文献】

T. Kudo, M. S. Gordon *J. Am Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11432-11438

M. Unno et al. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 156 -161

T. Kudo, K.Machida, M. S. Gordon *J. Phys. Chem.* **2005**, *105*, 5424-5429