

3P-104

環状テトラシロキサン化合物の水溶媒中での構造と励起エネルギーの密度汎関数法計算による研究

(群馬大学) 篠原大明、工藤貴子

A DFT Study for the Structure and Excitation Energy of Cyclotetrasiloxane Compounds in the Water Solvent

(Gunma University) Hiroaki Shinohara, Takako Kudo

【序】

環状・かご状シロキサン化合物は一般には水に不溶なため、水溶媒中での挙動は殆ど知られていない。そこで本研究では、計算化学の手法により環状シロキサンの一種であるシクロテトラシロキサン、 $(X_2SiO)_4$ (D_4)、の水溶媒中での構造・光化学的挙動を明らかにする。まず X が H のシクロテトラシロキサン(図 1)に注目して、水分子との水和構造及びそれらの構造における最低励起一重項エネルギーについて DFT 計算を行った。さらに X を炭素やケイ素の、飽和および不飽和化合物などに置換した D_4 (図 2)についても同様の計算を行い、置換基の変化が D_4 の水溶媒中での構造・光化学的性質にどのような影響を及ぼすか調査した。

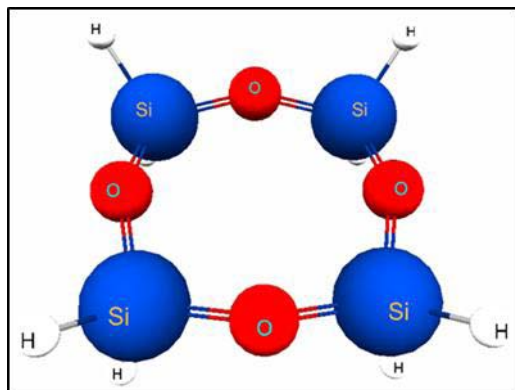


図 1 H 置換シクロテトラシロキサン

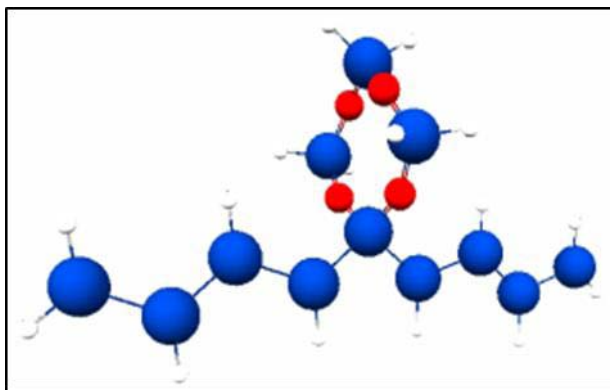


図 2 不飽和シリル基で置換した D_4

【計算方法】

D_4 および溶媒中の D_4 の構造最適化とそれらの基準振動解析は基本的に B3LYP/DZP+diffuse 関数レベルで行った。水溶液中での挙動を記述するため、対象分子を囲む広範囲の溶媒効果を PCM 法で考慮した。一方、 D_4 と相互作用する極近傍の水分子は、実際に水分子を作用させた。尚、比較のため PCM 法では水以外の幾つかの種類溶媒でも計算を行った。電子励起エネルギーは TD-DFT 法により求めた。この TD-DFT 計算では、CAM-B3LYP を基本として、長距離補正に優れたものや分散力の補正を考慮した汎関数を用いた。プログラ

△は GAMESS および Gaussian09 を使用した。

【結果と考察】

まず、B3LYP 汎関数を用いて H 置換 D_4 の周囲に少数の水分子(1~20 個程度)を作用させ、その最適化構造と最低励起一重項エネルギーを求めた。H 置換 D_4 には水分子との水素結合が可能な場所として、酸素原子とケイ素上の水素原子があるが、後者には水分子は配位しなかった。このため、最近傍の水和構造として 4 箇所の酸素原子に水分子が配位している構造が基本となる。以後、水分子同士が水素結合ネットワークを形成するよう水分子の数を増加させていった。(図 3) それらの平衡構造では、水分子同士の水素結合長はほぼ通常通りだが、 D_4 と水分子間の水素結合長は通常のものよりやや長めだった。また水分子と作用することで D_4 の主にシロキサン結合部分に変化が見られた。最低励起は HOMO-LUMO 励起が中心である。表 1 に示す様に、最低励起エネルギーは、水分子を配位させた場合真空中の D_4 よりもやや短波長シフトし、その後水分子を増加させていってもわずかな増減があるのみで大きな変化はなかった。

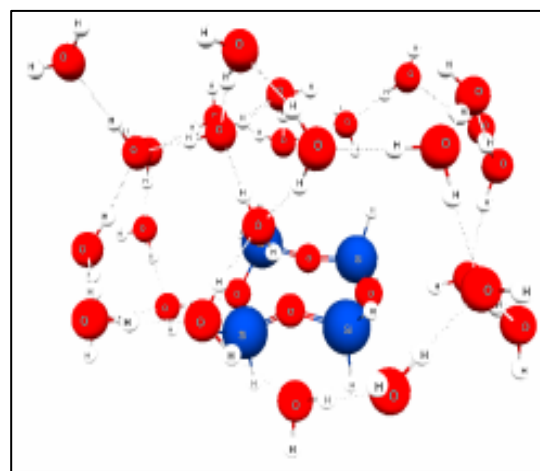


図 3 水配位シクロテトラシロキサン

H 体の D_4 の H を種々の置換基に変えるとその種類に応じて最低励起エネルギーに変化が見られた。炭化水素やシリル基で置換した場合は励起の主体が置換基に移る傾向があるが、置換箇所によっては D_4 のシロキサン骨格の軌道が置換基同士の軌道と相互作用し最低励起に拘わる。また、H 置換 D_4 の 8 つの H のうち、例えば 2 つを置換するコンフォメーションは幾つか考えられ、一つのケイ素から上下に置換基が出ているものは励起エネルギーに大きな変化をもたらしたが、他のコンフォメーションではあまり変化が無かった。また置換基を不飽和シリル基にしたものは溶媒中で H 体や炭化水素体とは異なる性質を示した。

表 1 水分子増加に伴う D_4 の最低励起一重項エネルギーの推移(nm)

	0 個	1 個	2 個	4 個	8 個	12 個	19 個	27 個
B3LYP	176.6	174.4	174.2	169.9	171.8	177.6	175.4	179.5
CAMB3LYP	165.3	163.7	163.5	159.6	160.1	158.4	158.8	162.1
M06-2X	166.0	164.5	164.0	160.7	161.6	160.1	160.8	163.4
LC- ω PBE	154.2	153.9	153.8	151.0	151.1	149.7	149.4	152.4