TSUBAME 共同利用　令和 6 年度　産業利用　成果報告書

利用課題名：有機高分子材料の量子化学的研究
英文：Quantum chemical study of organic and polymeric materials

利用課題責任者：川内　進
First name Surname:

所属：株式会社 Quemix
Affiliation: Quemix Inc.
URL: https://www.quemix.com/

邦文抄録（300 字程度）
ポリシランはらせん構造を示す半導体高分子として知られている。たとえば、ポリ[(S)-2-メチルブチルシラン]では、同一分子鎖内に緊密な P-らせんと緩慢な M-らせんセグメントの共存が報告されていることから、ポリシランには複数の安定ならせん構造が予想される。本課題では、このようなポリシランのらせん構造とその安定性を明らかにするために、4 量体から 6 量体までのポリシランオリゴマーの水素化物とパーメチル体について DFT 計算による配座探索を行った。水素化物については MP2 法と CCSD(T)法で計算を行い、DFT 計算の検証を行った。比較のため、対応するポリメチレンオリゴマーについても配座探索を行った。その結果、ポリシランオリゴマーのパーメチル体は三種類のらせん構造を取り得るのに対し、ポリメチレンオリゴマーの安定ならせん構造は一種類のみであることが明らかとなった。

英文抄録（100 words 程度）
Polysilanes are known as semiconducting polymers that exhibit helical structures. For example, in poly[(S)-2-methylbutylsilane], the coexistence of a tight P-helix and a loose M-helix segment in the same molecular chain has been reported, and this indicates multiple stable helical structures of polysilanes. In this project, in order to clarify such helical structures of polysilanes and their stability, we performed conformation searches by DFT calculations for hydrides and permethyl forms of tetramer to hexamer of polysilane oligomers. For hydrides, calculations were also performed using the MP2 and CCSD(T) methods to validate the results of the DFT calculations. For comparison, the corresponding polymethylene oligomers were also subjected to a conformation search. The results revealed that the permethyl form of polysilane oligomers can take three types of helical structures, whereas the stable helical structure of polymethylene oligomers is only one type.

Keywords: DFT calculation, polysilane, polymethylene, helix, conformation search

背景と目的

ビニルモノマーのラジカル共重合反応の反応性比は、重合で生成するポリマー組成を予測する上で重要なパラメータである。反応性比を予測する理論としては 1947 年に提案された Alfrey-Price の Q-e スキーム[1]があり、高分子化学の教科書に必ず記載され、現在でも有用であり続けている。しかし、Q-e スキームには提案当初からいくつかの欠点が指摘されており、これまで解決には至っていなかった。我々は、参照モノマーを 2 つ利用することで固有 Q-e スキームを導出し、Q-e スキームにあった欠点を全て解決しただけでなく反応性比の予測精度の向上にも成功した[2]。また、これによりポリマーラジカルとモノマーの Q-e 値を個別に計算することにも初めて成功した。

Q-e 値を求めるには、元になる反応性比の良質な実験値が必要である。反応性比の実験値のデータベースとしては Polymer Handbook[3]があるが古い書籍であることと詳しく調べるとデータの誤植や重複が多いことが判明し、また、重合条件の記載が無いことが欠点であった。そこで、我々は Polymer Handbook のデータを見直すと共に、新たに文献調査を行うことで 3,000 以上のモノマーと 1 万を超える反応性比で構成されるデータベースを構築した。この反応性比データベースには、モノマーの SMILES などの情報に加えてラジカル共重合の重合条件や反応性比の算出方法が含まれているため、情報源としても有用であろう。

本課題では、最終的に実験によらない Q-e 値および反応性比の予測システムを構築することを目的としている。そのため、作成した反応性比データベースに含まれるモノマーやポリマーラジカル、そしてポリマーラジカルへのモノマーの付加反応について DFT 計算を行い、得られた情報をデータベースに加え記述子として機械学習を行う予定である。

本年度は、DFT 計算において汎関数と基底関数系の選択が計算結果を左右することがあるため、先ず、ポリシランのらせん構造に対して詳細な DFT 計算を行い、MP2 と CCSD(T)計算の結果と比較することで、汎関数と基底関数系の検証を行った。以上の計算資源と計算精度に対する知見を参考にしてモノマーの構造最適化計算に用いる汎関数と基底関数系を選定した。その結果、データベースの半数に当たる 1,500 のモノマーについて構造最適化が終了したところである。

概要

DFT 計算のベンチマークテストの対象として選んだポリシランはらせん構造を示す半導体高分子である。たとえば、ポリ[(S)-2-メチルブチルシラン]では、同一分子鎖内に緊密な P-らせんと緩慢な M-らせんセグメントの共存が報告されており[4]、ポリシランには複数の安定ならせん構造の存在が示唆される。このようなポリシランのらせん構造とその安定性を明らかにするために、4 量体から 6 量体のポリシランオリゴマーの水素化物とパーメチル体について DFT 計算による配座探索を行った。さらに水素化物については MP2 法と CCSD(T)法でも計算を行った。そして、対応するポリメチレンオリゴマーについても配座探索を行った。

結果および考察

1. ポリシランオリゴマーとポリメチレンオリゴマーの水素化物の配座探索

Si_4H_{10}～Si_6H_{14} と C_4H_{10}～C_6H_{14} について DFT 法と MP2 法による配座探索を行った。DFT 計算の汎関数は ωB97X-D を基底関数系には 6-311+G(2df,2p)と 6-311++G(2df,2p)を用いた。また各最適化構造を用いて CCSD(T)一点計算を行った。

DFT 計算の結果から、C_4H_{10}～C_6H_{14} では全てトランス配座が最安定あるのに対し、Si_4H_{10} ではトランス配座とゴーシュ配座がほぼ等エネルギーであった。また、鎖長を伸ばした Si_5H_{12} と Si_6H_{14} ではゴーシュ配座をとるらせん構造が最安定であった。以上は、MP2 法や CCSD(T)法の結果とよく一致した。また、用いた基底関数の依存性はほとんどなかった。したがって、以降の計算には、ωB97X-D/6-311+G(2df,2p)を用いた。

2. C_4Me_{10} と Si_4Me_{10} のらせん構造と遷移状態

先ず、C_4Me_{10} と Si_4Me_{10} の内部回転ポテンシャルを調べた。内部回転の緩和スキャンでは、側鎖メチル基がぶつかるため、きれいな曲線は得られなかった。そこで、緩和スキャンの結果を基に初期構造として安定点と遷移状態の候補を選び、安定点と遷移状態（TS）の構造最適化を行った。

C_4Me_{10} と Si_4Me_{10} の結果をそれぞれ図 1 と図 2 に示した。なお、以下では鏡像体の片方のみを考慮する。図には二面角（ψ）、主鎖の末端原子間距離（r）、Helix 1 を基準とした電子的エネルギー差（ΔE）、エンタルピー差（ΔH）を示した。

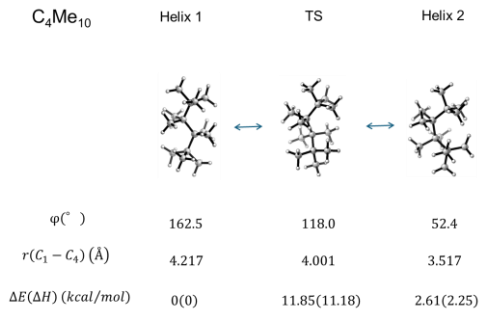

図 1. C_4Me_{10} の安定構造と遷移状態

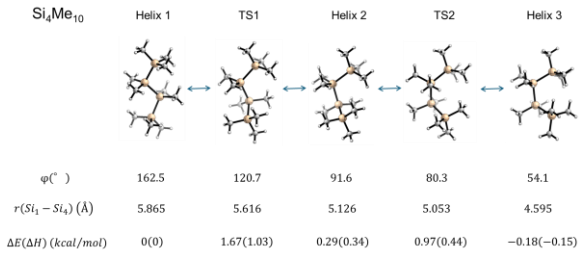

図 2. Si_4Me_{10} の安定構造と遷移状態

図に示したように、C_4Me_{10} の構造最適化で安定構造が二つ、Si_4Me_{10} では三つ得られた。結果を詳しく見ると、C_4Me_{10} では、伸びきったトランス配座に近い Helix

1 の方が安定である上に活性化エネルギーが高いため、安定構造としては Helix 1 のみが存在すると考えられる。一方、Si_4Me_{10} では三つの安定構造間のエネルギー差は小さく、活性化エネルギーも小さいことから三つの安定構造が共存が示唆される。

3. C_5Me_{12}、C_6Me_{14}、Si_5Me_{12}、Si_6Me_{14} のらせん構造

以上の結果を基に C_5Me_{12}、C_6Me_{14}、Si_5Me_{12}、Si_6Me_{14} について配座探索を行った。以下の図 3 と図 4 に得られた配座の内、らせん構造に該当するものを抽出して示した。

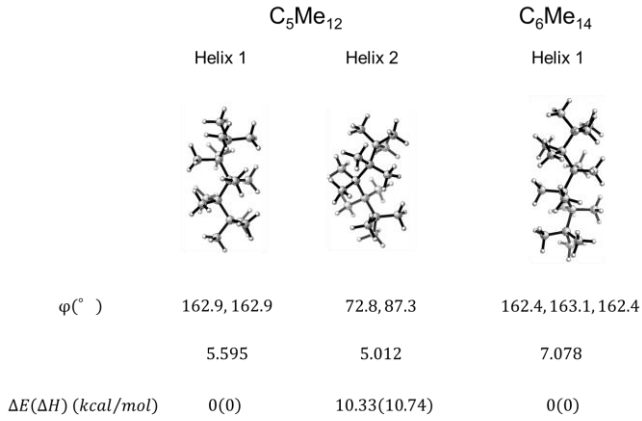

図 3. C_5Me_{12} と C_6Me_{14} のらせん構造

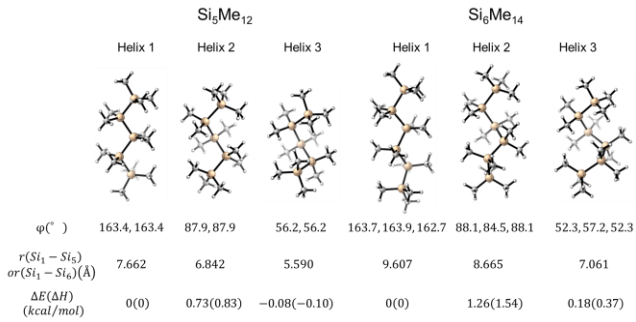

図 4. Si_5Me_{12} と Si_6Me_{14} のらせん構造

図 3 に示した C_5Me_{12}、C_6Me_{14} については、C_4Me_{10} と同様に伸びきったトランス配座に近い Helix 1 のらせん構造が最安定であった。他に 2, 2 の配座が見つかったがいずれもエネルギーは高いため、ポリメチレンのパーメチル体は伸びきった単一のらせん構造をとると考えられる。

一方で、Si_5Me_{12} と Si_6Me_{14} では、多数の配座が見つかっており、Si_5Me_{12} では 6 個の配座がエネルギー差 1 kcal/mol 以内で、Si_6Me_{14} では、22 個の配座がエネルギー差 2 kcal/mol 以内に収まった。したがって、ポリシランのパーメチル体は多様な構造を取り得る。また、Helix 1 と Helix 3 は配座の内で比較的エネルギーが低い方に位置していることから、ポリ[(S)-2-メチルブチルシラン]で見られた 2 つのらせん構造にそれぞれ対応すると考えられる。

まとめ、今後の課題

ポリシランオリゴマーのパーメチル体は三種類のらせん構造を取り得るのに対し、ポリメチレンオリゴマーの安定ならせん構造は伸びきった一種類のみであることが明らかとなった。このようにポリシランは柔軟でらせん構造を取りやすいことが、一般に側鎖の導入によるらせん制御が容易に行える原因であろう。

今後は、本課題の最終目的である Q-e 値および反応性比の予測システムの構築を目指して、反応性比データベースに含まれる大量のモノマーやポリマーラジカルの DFT 計算による構造最適化を行うとともに、ポリマーラジカルへのモノマーの付加反応の遷移状態を求める。そして、DFT 計算で得られた情報を記述子として大量な実験情報に加えて機械学習を行うことで予測システムを構築する予定である。

参考文献

[1] T. Alfrey and C. C. Price, J. Polym. Sci., 2, 101–106 (1947).

[2] S. Kawauchi, A. Akatsuka, Y. Hayashi, H. Furuya, T. Takata, Polymer Chemistry, 13(8), 1116-1129 (2022)).

[3] R. Z. Greenley, in Polymer Handbook, eds. J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, Wiley-Interscience, New York, 4th Ed., p. II/309–319 (1999).

[4] M. Fujiki, J. Am. Chem. Soc., 116, 11976 (1994).