

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 11 日現在

機関番号：32708

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550141

研究課題名（和文） ポリペプチドらせんの秩序形成がもたらす複合的な
機能物性相関の開発研究課題名（英文） Emergence of multifunctional property correlations induced by
the order structure formation of polypeptide helix.

研究代表者

比江島 俊浩 (HIEJIMA TOSHIHIRO)

東京工芸大学・工学部・准教授

研究者番号：30288112

研究成果の概要（和文）：剛直ならせん構造を形成するポリグルタミン酸を中心に有機 EL 素子の正孔輸送材料としての適応性について研究を行った。(1)光伝導性カルバゾールを側鎖に導入したポリグルタメート(PCELG)が、青及び緑色エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の正孔輸送材料としてポリビニルカルバゾール(PVK)に匹敵する高 EL 効率を実現することを発見した。ポリペプチドを用いて光の三原色の EL 発光を確認した最初の例である。また(2) PCELG を用いた EL 素子は、スピコート膜を成膜するときに溶解する溶媒の種類によって約 20 倍も EL 効率に差が生じることを発見した。(3) EL 効率の溶媒依存性が PCELG/ITO 界面における高分子鎖の配向特性の違いを反映していることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Helical poly(L-glutamate) with carbazole (Cz) side chains (PCELG) was synthesized as a hole-transport material for a dye-doped polymer electroluminescence (EL) device. For green and blue light, EL devices using PCELG (PCELG device) was found to exhibit luminance efficiencies comparable to those using poly(N-vinyl carbazole) (PVK). The maximal efficiencies of PCELG devices strongly depend on the casting solvents used during the film-forming process, which amount to the 20 times at the maximum. We pointed out that the solvent dependence of PCELG device attributed to the aggregation structure of PCELG chain at around the interface of the emitter layer / ITO electrode from the ellipsometric analysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ポリペプチド、有機 EL 素子、超分子化学

1. 研究開始当初の背景

ポリグルタミン酸は、主鎖のアミド結合に起因する協同的な分子内水素結合によって

剛直なヘリックス構造を形成する。その構造的な特徴は以下の電気・力学的な物性の発現を可能とする。①モノマー残基当たりの双極子

モーメントがヘリックス軸に沿って積算されるために、孤立した高分子鎖当たりの双極子モーメントは巨大な値($\mu=2000$ Debye)を形成することとなる。②側鎖に機能性分子団を導入すると、主鎖のヘリックス骨格に順応した規則的な積層配列を可能にする。また③剛直な棒状分子であるポリグルタミン酸は、側鎖の分子種の最適化を計ることでライオトロピック・コレステリック液晶を示すだけでなく、強誘電性の発現が可能である。

これらの特性は、ポリグルタミン酸の側鎖に光や電場・磁場に応答する機能性分子団を上手に導入すると、主鎖の剛直性に伴って自発的に機能性分子団を積層配列させるだけでなく、強力な電場や磁場、せん断応力の印加によって高分子の巨視的な三次元形態を緻密に制御することが可能になる。ポリグルタミン酸の有する自己組織化と外部刺激に対する鋭敏な応答性を利用して、従来の低分子系では実現困難な湿式法による大面積の機能性高分子デバイスの構築が可能になるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ポリグルタミン酸の剛直なヘリックスコンホメーションに起源を有する自己組織化とライオトロピック液晶場を利用した三次元形態の制御を通して、有機EL素子に適した高い正孔移動度を実現する高分子材料の合成と目指すことにある。また、その延長上の研究として、磁場に応答する分子種を側鎖に導入し、外場による主鎖骨格の三次元形態の形成を通して磁気的な性質の制御を可能とする高分子磁性材料の分子設計の指針を提供することにある。

3. 研究の方法

我々は、ポリグルタミン酸のヘリックスコンホメーションの優位性を議論するため、光伝導性カルバゾイル基を側鎖に導入したポリグルタメート(PCELG)を研究の対象に有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子のEL特性を評価することとした。その最大のメリットは、高分子有機EL素子で最も研究報告例の多いポリビニルカルバゾール(PVK)の実験結果と直接比較することができる点にある。PCELGの分子構造を図1に示す。

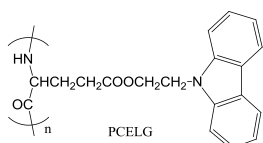


図1 PCELGの分子構造図

PCELGは、ポリ(γ-メチル L-グルタメート)を出発原料に p-トルエンスルホン酸を触媒

にしたエステル交換反応から一段階の合成で試料を得ることができた。PCELGのヘリックスコンホメーションの同定には、紫外可視(UV)・円二色性分光(CD)測定及び蛍光分光測定、NMR測定から行った。NMR測定の分光感度の範囲でカルバゾールの導入率はほぼ100%と見積もられた。

我々はまず市販のPVKを用いた単層型の高分子EL素子の最適化をはかり、それと同一条件下で作成したPCELGを用いた有機EL素子の素子特性を評価した。作成方法は、正孔輸送性ホスト材料(PCELG or PVK) / 色素 / 電子輸送材料(BND)の三成分混合溶液をスピンコート法でIndium-Tin-Oxide (ITO)基板上に製膜し、その上から陰極としてリチウム・アルミニウム合金とアルミニウムを蒸着した。

一方、ポリグルタミン酸を主鎖とする高分子磁性材料の研究は、その側鎖に有機磁性材料として最も研究例の豊富な有機TEMPOラジカルを側鎖に導入したポリグルタミン酸(PTPALG)を合成し、研究の対象とした。PTPALGの立体配座解析は、先のUV/CD/蛍光/NMR測定の実験結果を元に行った。またPTPALGの磁気特性の評価には、ESR及びSQUID測定装置を用いて行った。室温下のESR測定からTEMPOラジカルを導入率は、DPPH換算でほぼ90%と見積もられた。PTPALGの分子構造を図2に示す。

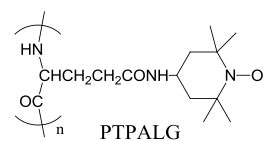


図2 PTPALGの分子構造図

4. 研究成果

(1) PCELGを用いた有機EL素子のEL特性

今回、我々はPCELGを正孔輸送性ホスト材料に用いた単層型の有機EL素子(PCELG素子)を作成し、ポリペプチドを利用した有機EL素子として世界で始めて光の三原色のEL発光に成功した。また緑と青色に関してPCELG素子の発光効率が同一条件下で作成したPVKに匹敵すること見いだした(図3参照)。

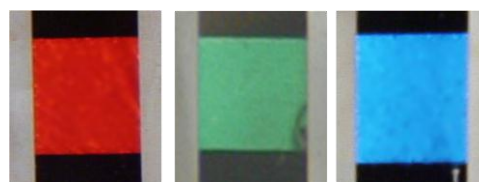


図3 PCELG素子のEL発光の写真

さらに我々は、PCELGの主鎖骨格が7残基

で2回転するヘリックスコンホメーションを形成しており、それに同期して側鎖カルバゾイル基がヘリックス軸に沿って規則的な積層配列していることを偏光赤外分光測定と量子化学 (AM1) 計算の双方から推定した。側鎖の規則配列は、電荷の輸送特性だけでなく励起子の拡散距離の増大をもたらし、PCELG 素子の高 EL 効率の実現に寄与していることを指摘した。

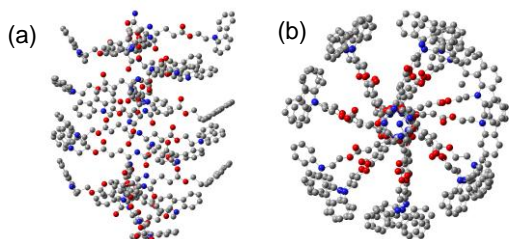


図4 AM1 計算から予想される PCELG 孤立鎖のヘリックスコンホメーション

(2) PCELG 素子の溶媒依存性

PCELG 素子は、Indium-Tin-Oxide(ITO) 基板上に PCELG/色素/電子輸送材料(BND) の三成分混合溶液をスピコート法によって発光層を製膜して作成される。PCELG 素子の EL 特性は、三成分混合溶液の調整に利用した溶媒の種類に強く依存することが明らかとなった (図5参照)。特に図5(b)に示す発光効率と電流密度の関係を見ると、その差は最大で 20 倍に達することが明らかとなった。PCELG 素子で見られた溶媒依存性は、同一条件下で作成した PVK 素子では観測されない。PCELG 素子の EL 特性に及ぼす溶媒依存性の要因として、①PCELG 主鎖のヘ

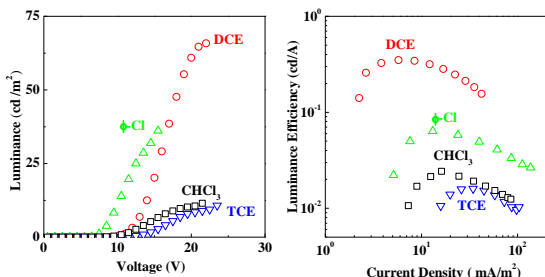


図5 PCELG 素子の L-V 及び LE-I 特性

リックコンホメーションが溶媒によって変性する。②PCELG-溶媒と PCELG-電極間の相互作用の大小関係によって電極界面の配向特性の違いが影響していることを指摘した。我々は、高分子 EL 素子の EL 効率に与える電極界面の高分子鎖の配向特性の影響についてエリプソメトリー分光測定から検証を行った。

(3) エリプソメトリー分光測定に基づく

PCELG/ガラス界面の配向特性

異なる塩素系溶媒を用いて溶解した PCELG 溶液のスピコート膜を、回転数を変えて作成し、エリプソメトリー分光測定から屈折率の膜厚依存性を検証した。その結果を図4に示す。PVK 膜の屈折率は、膜厚の増加に対して同一曲線上に沿った形で増大させており、溶媒の種類にはほとんど影響を受けない。それに対して PCELG 膜には大きく分けて二種類の膜厚依存性が存在する。1つが膜厚の変化に因らずほぼ一定の屈折率を示す低 EL 効率のタイプであり、もう1つが膜厚の変化に対してほぼ直線的に増大する高 EL 効率のタイプである。偏光解析の結果、PCELG 鎖が電極界面で基板に平行に配向したときに高い EL 効率を得られることを指摘した。

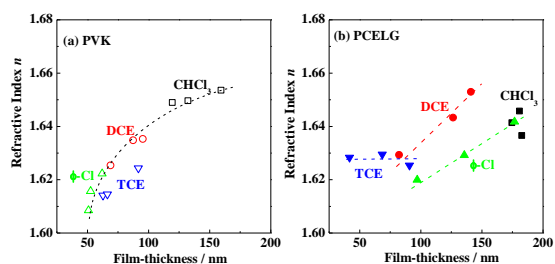
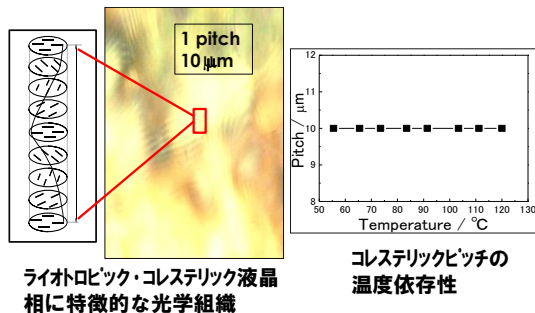


図6 PCELG 及び PVK 膜の屈折率の膜厚依存性

(4) PTPALG の立体配座解析と磁気特性

TEMPO ラジカル誘導体で発現する強磁性的な相互作用は、N-O・ラジカル間の直接交換相互作用というよりは分子内スピン分極に基づくβ-水素上の負のスピン分極を経由した間接交換相互作用に基づくものと考えられている。すなわち、外部刺激によって TEMPO ラジカルの空間的な配置を制御すれば、強磁性もしくは反強磁性的な相互作用の実現が可能になるものと考えられる。

PTPALG は主鎖のヘリックスコンホメーションの形成に伴って溶液中とスピコート膜の双方において側鎖の N-O・ラジカルが規則的ならせん配列を形成していることが CD スペクトルから明らかとなった。また



ライオトロピック・コレステリック液晶相に特徴的な光学組織

コレステリックピッチの温度依存性

図7 PTPALG の示すライオトロピック液晶相とコレステリックピッチの温度依存性

10wt%以上の濃度で塩素系有機溶媒にPTPALGを溶解させると、典型的なライオトロピック・コレステリック液晶相を発現し、そのコレステリックピッチは55-120°Cの温度範囲でほぼ一定の安定した値を示している(図7参照)。

せん断応力によって配向制御したPTPALGのESRパラメーターの温度依存性を図8に示す。PTPALGのESRシグナルのg値は、せん断応力(Sh)と磁場(H)の向きによってまったく異なった温度依存性を示した。H//Shの条件下でPTPALGのg値は温度の低下に伴って上昇しているのに対して、H⊥Shの条件下では逆に急激な減少を示している。これらの結果は、明らかにN-O結合軸が磁場の方向を中心に回転していることを示している。

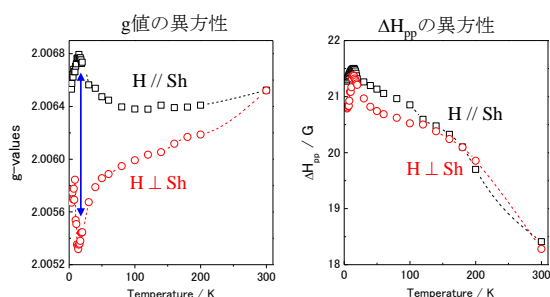


図8 せん断応力によって配向制御したPTPALGのg値及び半値幅の異方性

一方、PTPALGクロロホルム凍結溶液(1×10⁻³ M)のESRシグナルの温度依存性を図9に示す。PTPALGのg値や半値幅は温度の低下に伴ってほとんど変化していない。またESR強度の温度依存性もワイス温度~0Kの常磁性的な振る舞いを示している。これらの結果は、すなわち、孤立したPTPALG鎖のヘリックスコンホメーションは温度が低下してもほとんど変化していないことを示している。すなわち、固体中のPTPALGで観測されたg値の異方性は、ポリマー鎖の回転運動に起因しているものと考えられる。

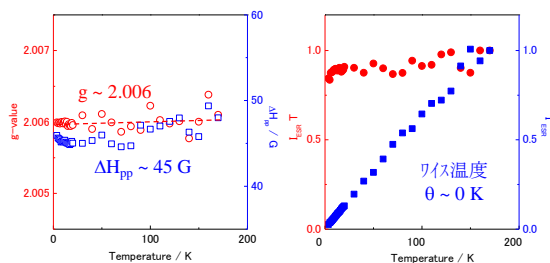


図9 PTPALG・クロロホルム凍結溶液のESRシグナルの温度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① T. Hiejima, Y. Takamizawa, T. Uchida and S. Kawabata, "Ellipsometric Determination of the optical properties of carbazole-containing poly(L-glutamate) thin film prepared from the different solvents", *Thin Solid Films*, **2011**, 519(9), 2972-2977. (査読有)
DOI : 10.1016/j.tsf.2010.12.048,
- ② 金子純平・比江島俊浩、TEMPOラジカル置換型ポリグルタメートの立体配座解析とESR解析, ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩 2011, **2011**, 1, 122-125. (査読無)
- ③ 高見澤陽介・内田孝幸・川畑州一・比江島俊浩, カルバジイル置換型ポリグルタメートを用いた有機EL発光とその起源, ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩 2011, **2011**, 1 118-121. (査読無)
- ④ Y. Yue, K. Yamamoto, M. Uruichi, C. Nakano, K. Yakushi, S. Yamada, T. Hiejima, A. Kamamoto, Nonuniform site-charge distribution and fluctuations of charge order in the metallic state of α -(BEDT-TTF)₂I₃, *Phys. Rev. B*, **2010**, 82, 075134(8). (査読有)
DOI : 10.1103/PhysRevB.82.075134
- ⑤ T. Hiejima, S. Yamada, M. Uruichi K. Yakushi, Infrared and Raman Studies of α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ with M=K and NH₄ at Low Temperature - the breaking of the inversion symmetry due to the charge-ordering fluctuation, *Physica B*, **2010**, 405, S153-S156. (査読有)
DOI : 10.1016/j.physb.2010.01.114
- ⑥ T. Hiejima, Y. Takamizawa, Y. Tanaka, K. Ueda, T. Uchida; Multicolor Single-Layer Electroluminescence Device Using Poly(l-Glutamate) for Hole Transport, *J. Polym. Sci. Part B; Polym. Phys.*, **2010**, 48, 496-502. (査読有)
DOI : 10.1002/polb.21912
- ⑦ Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, T. Hiejima, A. Kawamoto, "Order-disorder type of charge-ordering phase transition in narrow-bandwidth compound, α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂" *Physica B*, **2010**, 405, S232-S236. (査読有)
DOI : 10.1016/j.physb.2010.01.082

- ⑧ T. Hiejima, Y. Takamizawa, Y. Tananka, K. Ueda, T. Uchida; "Effects of casting solvents on characteristics of organic EL devices containing poly(L-glutamate) as hole-transport material", *Synth. Met.*, **2009**, 159, 986-989. (査読有)
DOI : 10.1016/j.synthmet.2009.02.042,
- [学会発表] (計 18 件)
- ① 金子純平、比江島俊浩、液晶相を発現する TEMPO ラジカル置換型ポリ(L-グルタミン)の輸送特性、第 60 回高分子討論会、平成 23 年 9 月 28 日(水)～30 日(金)、(岡山大学)。
- ② J. Kaneko, T. Hiejima, ESR studies and Electron transfer properties of TEMPO radical pendant poly(L-glutamine) exhibited lyotropic liquid crystalline phase, Joint of Morino Lecture and International Workshop, "Spectroscopy on Photoinduced Functions of Electrons and Spins in Biology and Material Science", Tokyo Tech Front, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Oct. 13 (2011).
- ③ 比江島俊浩、高見澤陽介、内田孝幸、川畑州一、カルバゾイル基置換型ポリグルタメートの示す光学特性の膜厚依存性と EL 効率への影響、第 60 回高分子学会年次大会、平成 23 年 5 月 25 日(水)～27 日(金)(大阪国際会議場)
- ④ 金子純平、比江島俊浩、TEMPO ラジカル置換型ポリ(L-グルタミン酸)誘導体の立体配座解析と磁気特性」、第 60 回高分子学会年次大会、平成 23 年 5 月 25～27 日(金)(大阪国際会議場)
- ⑤ 金子純平、比江島俊浩、TEMPO ラジカル基置換型ポリグルタメートの立体配座解析と ESR 解析、第 18 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、平成 22 年 11 月 26 日(金)(東京工芸大学)。
- ⑥ 高見澤陽介、内田孝幸、川畑州一、比江島俊浩、カルバゾイル基置換型ポリグルタメートを用いた有機 EL 発光とその起源、第 18 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、平成 22 年 11 月 26 日(金)(東京工芸大学)。
- ⑦ 高見澤陽介、川畑州一、比江島俊浩、「カルバゾイル置換型ポリグルタメートの誘電挙動」、第 59 回高分子討論会、平成 22 年 9 月 15 日(水)～17 日(金)(北海道大学)。
- ⑧ 金子純平、比江島俊浩、TEMPO ラジカル誘導体を導入したポリグルタメートの液晶の発現、第 59 回高分子討論会、平成 22 年 9 月 15 日(水)～17 日(金)(北海道大学)。
- ⑨ 比江島俊浩、金子純平、らせんスピン秩序を有するポリグルタメートの磁気特性」、第 59 回高分子討論会、平成 22 年 9 月 15 日(水)～17 日(金)(北海道大学)。
- ⑩ 比江島俊浩、金子純平、ポリグルタメートらせんのもたらすニトロキシラジカルスピンの秩序構造解析と磁気特性、第 4 回分子科学討論会 2010 大阪、平成 22 年 9 月 14 日(火)～17 日(金)(大阪大学)
- ⑪ 比江島俊浩、水谷藤雄、ポリグルタメートを用いてらせん配列した有機ラジカル TEMPO のコンホメーション解析と磁気特性、第 59 回高分子学会年次大会、平成 22 年 5 月 26 日(水)～28 日(金)(パシフィコ横浜)
- ⑫ 高見澤陽介、比江島俊浩、光伝導性カルバゾール基を側鎖に有するポリグルタメートの誘電挙動、第 59 回高分子学会年次大会、平成 22 年 5 月 26 日(水)～28 日(金)(パシフィコ横浜)
- ⑬ 薬師久弥、楽悦、山本薫、売市幹大、比江島俊浩・河本充司、 α -(BEDT-TTF)₂I₃における電荷秩序揺らぎと光学電気伝導度、日本物理学会第 65 回年次大会(領域 10)、平成 22 年 3 月 20 日(土)～23 日(火)(岡山大学)
- ⑭ T. Hiejima, S. Yamada, M. Uruichi K. Yakushi, Infrared and Raman Studies of α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ with M=K and NH₄ at Low Temperature-the charge ordering fluctuation with breaking the inversion symmetry, The 8th international Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets. (ISCOM 2009), Niseko, Hokkaido, Sept. 12-17, 2009.
- ⑮ Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, T. Hiejima, A. Kawamoto, "Charge Order and its Fluctuation in a-type BEDT-TTF Charge Transfer Salts" The 8th international Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets. (ISCOM 2009), Niseko, Hokkaido, Sept 12-17, 2009.

- ⑩ 比江島俊浩、水谷藤雄、阿部二郎、ポリグルタメートの側鎖にらせん配列した有機ラジカル TEMPO のコンホメーション解析と磁気特性、第3回分子科学討論会 2009名古屋、平成21年9月21日(水)～24日(金)(名古屋大学)
- ⑪ 山田栄彰、比江島俊浩、売市幹大、薬師久弥、有機導体 α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ (M=NH₄, K, Rb, Tl)の低温下の赤外・ラマン測定、第3回分子科学討論会 2009名古屋、平成21年9月21日(水)～24日(金)(名古屋大学)
- ⑫ 高見澤陽介、田中良実、内田孝幸、比江島俊浩、ポリグルタメートを正孔輸送材料に用いた単層型有機EL素子の発光効率に与える溶媒の効果、第58回高分子討論会、平成21年9月16日(水)～18日(金)(熊本大学)
- ⑬ 水谷藤雄・比江島俊浩・阿部二郎、らせん骨格を有するポリ(L-グルタメート)の側鎖に導入した有機ラジカル TEMPO のコンホメーション解析と磁気特性、第58回高分子討論会、平成21年9月16日(水)～18日(金)(熊本大学)
- ⑭ 比江島俊浩、主鎖型液晶の液晶形成に及ぼすネマチックコンホメーションの効果、第58回高分子討論会、平成21年9月16日(水)～18日(金)(熊本大学)
- ⑮ 比江島俊浩、水谷藤雄、阿部二郎、らせん骨格を有するポリ(L-グルタメート)の側鎖に導入した有機ラジカル TEMPO のコンホメーション解析と磁気特性、第58回高分子学会年次大会、平成21年5月27日(水)～29日(金)(神戸国際会議場・神戸国際展示場)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

比江島 俊浩 (HIEJIMA TOSHIHIRO)
東京工芸大学工学部・准教授
研究者番号：30288112

(2) 連携研究者

内田 孝幸 (UCHIDA TAKAYUKI)
東京工芸大学工学部・教授
研究者番号：80203537