高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 53, No. 12, pp. 829—833 (Dec., 1996)

アモルファス分子材料：新規π電子系分子1,3,5-トリ(*N*-カルバゾリル)ベンゼンの合成とモルフォロジー変化

樋口 章二*1・勝間 勝彦*1・城田 靖彦*1

(受付 1996年5月13日・審査終了 1996年6月24日)

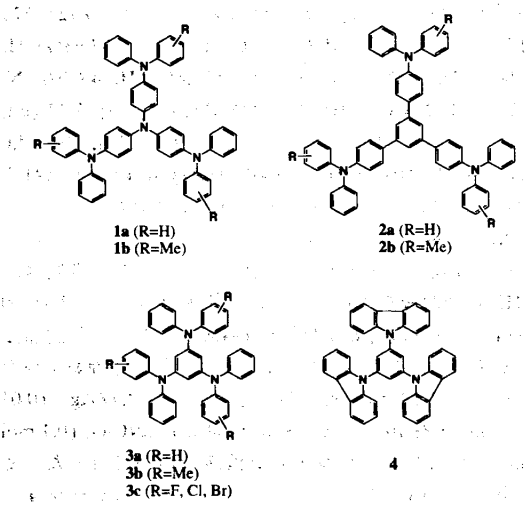
要 旨 新しいアモルファス分子材料の創製を目指して，新規なπ電子系分子1,3,5-トリ(*N*-カルバゾリル)ベンゼン(TCB)を設計・合成し，そのガラス形成ならびにガラスからの緩和過程を検討した．その結果，TCBは，溶融サンプルを冷却することにより，容易にガラスを形成することを見いだした．CPKモデルから，TCBは，三つのカルバゾール環が中心ベンゼン環の平面から著しくねじれた非平面構造を有していることが示唆され，このことがガラス形成を容易にしていると考えられる．TCBガラスは，カルバゾール環を含まない類似化合物1,3,5-トリス(4-メチルフェニルフェニルアミノ)ベンゼンのガラスと比較して，格段に高いガラス転移温度（122℃）を有することが明らかとなった．この結果から，剛直な置換基の導入が，ガラス転移温度向上のための分子設計指針となることが示された．また，TCBは，ガラスを形成するのみならず，2種類の結晶形態をとるポリモルフィズムを示すことを見いだした．

1 緒 言

材料として利用される物質の形態には，単結晶，多結晶，液晶，アモルファスガラスなどがある．これらの形態のなかで，優れた成形加工性，透明性，等方性，均一性などの特徴を有するアモルファスガラスは，無機材料や金属材料の分野で新しい機能性材料として近年注目を集めており，アモルファスシリコンやアモルファスセレンなどがすでに実用化されている．有機アモルファス材料については，非晶性高分子や低分子有機物質を樹脂バインダーに分散した高分子複合材料などが知られている．一方，低分子系有機化合物は一般に結晶化しやすく，したがって，室温以上で安定なガラスを形成する低分子系有機物質に関する研究は，これまでほとんど行われていなかった[1),2)]．

室温以上で安定なガラスを容易に形成する低分子系有機物質を開発することができれば，これらは新しい物質系として基礎化学の立場から興味深く，分子性ガラスを研究対象とする有機固体化学の新しい領域が拓かれると考えられる．また，これらの物質群は，それ自身で成膜性を有するとともに，高分子と同様なガラス転移現象を示す新規な有機材料（これをアモルファス分子材料と呼ぶことにする）の一群となることが期待される．

このような観点から，我々は，アモルファス分子材料の創製を目指した研究を行っている．これまでに，star-burst分子と名付けた新規なπ電子系分子群，例えば，4,4′,4″-トリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(**1**)，1,3,5-トリス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン(**2**)，1,3,5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン(**3**)，およびこれらの誘導体を設計・合成し，これらが等方性液体を冷却することにより，過冷却液体を経て容易にガラスを生成し，比較的高いガラス転移温度を有することを見いだしている[3)~12)]．さらに，分子性ガラスの微視的構造，ガラスからの緩和過程，ガラス状態における光・電子物性，および分子性ガラスの光・電子デバイス材料への応用に関する一連の研究を行っている[13)~23)]．



*1 大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻（〒565 吹田市山田丘2-1）

1～**3**のなかで，**3**の系列の分子群に着目すると，**3a** (**R**＝**H**) は，その溶融状態の試料を液体窒素で急冷しても直ちに結晶化してしまうのに対して，その誘導体である **3b**, **3c** は，いずれも溶融状態の試料を冷却することにより，容易にガラスを形成する[4), 6), 12)]．これらの結果は，メチル基やハロゲン置換基の導入によって分子のとりうるコンフォーメーションの数が増大すると，結晶化が抑制されてガラス形成が容易になることを示唆している[4), 6), 11), 12)]．

アモルファス分子材料創製のための分子設計指針を確立するためには，分子構造とガラス形成能ならびにガラス転移温度 (T_g) との相関に関する知見を集積する必要がある．また，ガラスを対象とする研究においては，熱力学的非平衡状態であるガラスからの緩和過程を明らかにすることは重要な課題である．

本研究では，**3**の系列の分子について，分子構造とガラス形成能ならびに T_g との相関に関してさらなる知見を得るとともに，ガラスからの緩和過程を明らかにすることを目的として，新規 π 電子系分子 1,3,5-トリ(*N*-カルバゾリル)ベンゼン (TCB) (**4**) を合成し，そのモルフォロジー変化について検討した．

2 実　　験

2.1 TCB の合成

1,3,5-トリブロモベンゼン (2.0 g, 6.4 mmol) とカルバゾール (4.2 g, 25 mmol) を銅粉 (1.0 g, 16 mmol) および水酸化カリウム (2.1 g, 38mmol) の存在下，窒素雰囲気下 200～230℃ で 2.5 時間反応させた．粗生成物を，ベンゼンを展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理し，ベンゼンから再結晶した後，真空昇華により精製した．生成物の同定は，各種スペクトルおよび元素分析により行った．マススペクトル: m/z＝573 (M^+)，元素分析，計算値 ($C_{42}H_{27}N_3$) C, 87.93%; H, 4.74%; N, 7.32%，分析値 C, 87.86%; H, 4.65%; N, 7.23%，^{1}H NMR (THF-d_8, 400 MHz) δ (ppm): 7.27 (dd, 6H), 7.43 (dd, 6H), 7.73 (d, 6H), 8.09 (s, 3H), 8.16 (d,6 H)，^{13}C NMR (THF-d_8, 100 MHz) δ (ppm): 141.9, 141.5, 127.0, 124.8, 124.7, 121.3, 121.1, 110.7.

2.2 測定

電子吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの測定は，THF 希薄溶液を用いて行った．使用機器: 日立 U-3200 型自記分光光度計および日立 F-4500 型分光蛍光光度計．

サイクリックボルタンメトリーは，作用電極および対電極として白金電極，参照電極として Ag/Ag$^+$ (0.01 mol dm^{-3}) を用い，支持電解質 *n*-Bu_4NClO_4 (0.1 mol dm^{-3}) を含むジクロロメタン溶液を用いて行った．使用機器: BAS エレクトロケミカルワークステーション 100 B/W.

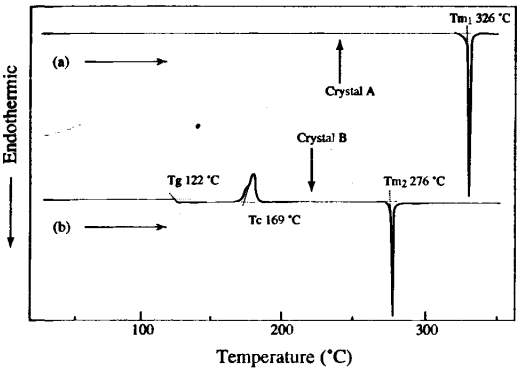


Fig. 1. DSC curves of TCB. (a) Crystal A; (b) glass obtained by cooling the melt. Heating rate, 5℃ min^{-1}.

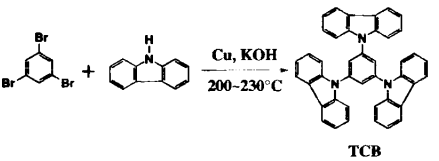
示差走査熱量測定 (DSC) は，DSC 220C (SEIKO I & E) を使用して行った．

粉末X線回折 (XRD) の測定は，M18XHF-SRA (マックサイエンス) を用い，管電圧 40 kV，管電流 50 mA，走査速度 10 deg (2θ) min^{-1} の条件下で行った．

3 結果と考察

3.1 合成と分子特性

新規化合物 TCB は，Scheme 1 に示すように，1,3,5-トリブロモベンゼンとカルバゾールとの Ullmann 反応によって合成した．



Scheme 1. Synthesis of TCB.

TCB の電子吸収スペクトルは，*N*-フェニルカルバゾールのそれと類似していることが示された．THF 希薄溶液中におけるそれらの最大吸収波長 (λ_{max}) およびそのモル吸光係数の対数値 ($\log \varepsilon$) は次のようであった．TCB: λ_{max} ($\log \varepsilon$) 292 (4.8), 323 (4.3), 337 nm (4.3). *N*-フェニルカルバゾール: λ_{max} ($\log \varepsilon$) 293 (4.2), 326 (3.6), 340 nm (3.6). TCB の蛍光スペクトルも，*N*-フェニルカルバゾールのそれと類似している．THF 希薄溶液中における TCB および *N*-フェニルカルバゾールの蛍光の最大波長 (λ_{max}) および蛍光量子収率 (ϕ_f) は次のようであった．TCB: λ_{max} 344, 358 nm, ϕ_f 0.33. *N*-フェニルカルバゾール: λ_{max} 348, 362 nm, ϕ_f 0.40. TCB の陽極酸化過程は不可逆であり，サイクリックボルタンモグラムから求めた酸化電位は，E_p＝1.29 V *vs.* Ag/Ag$^+$ 0.01 mol dm^{-3} (掃引速度 100 mV s^{-1}) であった．

3.2 ガラス形成とモルフォロジー変化

TCBは，結晶を融解して得られる等方性液体を冷却することにより，容易にアモルファスガラスを形成することが見いだされた．また，TCBは，ポリモルフィズムを示すことが見いだされた．

TCBのDSC曲線をFig. 1に示す．昇華精製(10^{-5} Torr)により柱状結晶として得られたサンプル（Crystal Aと呼ぶ）を昇温すると，326℃に融解に基づく吸熱ピーク($\Delta H=63$ kJ mol^{-1})が見られ，等方性液体になった．この等方性液体を液体窒素で急冷するばかりでなく，5℃ min^{-1}の速度で徐冷しても，過冷却液体を経て，透明なガラスが生成した．次に，このガラスサンプルを昇温していくと，122℃にガラス転移現象が認められ，過冷却液体となった．さらに加熱していくと，169℃で結晶化に基づく発熱ピーク($\Delta H=-28$ kJ mol^{-1})が認められ，Crystal Aとは異なる結晶（これをCrystal Bと呼ぶ）が生成した．さらに昇温すると，Crystal Aの融点（326℃）とは異なる温度276℃に融解に基づく吸熱ピーク($\Delta H=38$ kJ mol^{-1})が見られた．この溶融状態の試料を液体窒素で急冷するばかりでなく5℃ min^{-1}の速度で徐冷しても，再びガラスが生成し，以後は同じ挙動を示した．一方，より遅い冷却速度2℃ min^{-1}で冷却した場合には，276℃で結晶化し，Crystal Bが生成した．

ガラスの生成およびガラスを昇温することによるCrystal Bの生成は，DSC測定以外に，粉末X線回折(XRD)および偏光顕微鏡観察によっても確認した．等方性液体を冷却することによって得られたガラスのXRDにおいては，結晶に特有の鋭いピークは認められず，ブロードなハローが見られるのみであった．Crystal AおよびCrystal Bが互いに異なる結晶であることは，Fig. 2(a), (b)に示されるように，XRDパターンが異なることからも支持される．

3.3 考察

1,3,5-トリフェニルベンゼンおよび**3a**は，それらの結晶を融解したサンプルを液体窒素で急冷しても，直ちに結晶化する．これに対して，1,3,5-トリフェニルベンゼンの三つのフェニル基をよりかさ高い平面状カルバゾリル基に置き換えたTCBは，溶融サンプルを液体窒素で急冷することによってのみならず，5℃ min^{-1}で徐冷することによっても，容易にガラスを生成することが示された．CPKモデルから，TCBにおいては，三つのかさ高い平面状カルバゾール環が中心のベンゼン環平面から著しくねじれていることが示唆され，このことがガラス形成を容易にしていると考えられる．

TCBは，**3b**のガラスのT_g，46℃ ($R=o$-CH_3)，49℃ ($R=m$-CH_3)，および58℃ ($R=p$-CH_3)[6,7]に比べて，122℃という高いT_gを有することが見いだされた．これは，剛直なカルバゾール環の導入に基づくと考えられる．本研究結果は，分子内に剛直な置換基を導入することが，T_g向上のための一つの分子設計指針となることを示している．

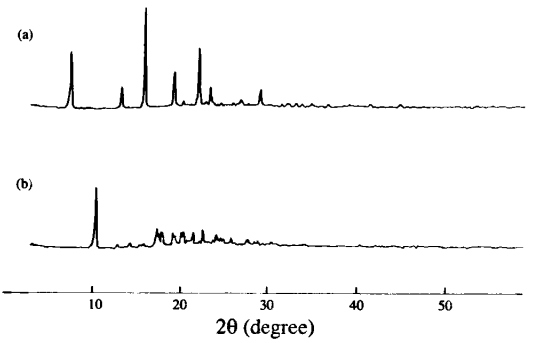


Fig. 2. XRD patterns of TCB crystals. (a) Crystal A; (b) Crystal B.

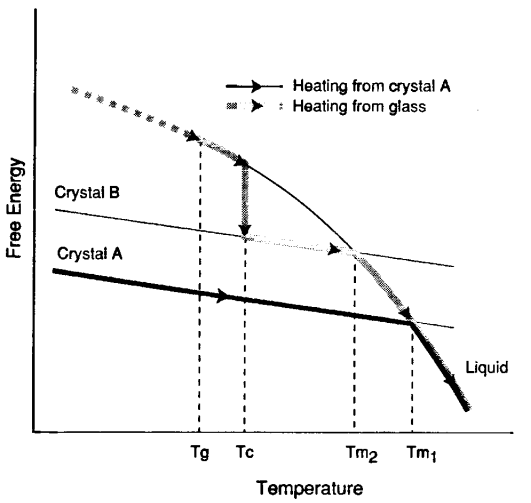
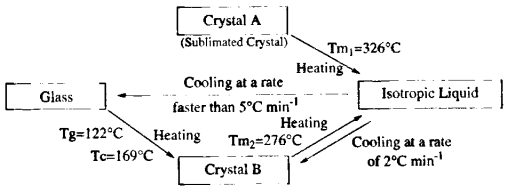


Fig. 3. Schematic free energy–temperature curves for TCB.

TCBは，昇華により得られる結晶(Crystal A)およびガラスを加熱することにより過冷却液体を経て生成する結晶(Crystal B)の二つの異なった結晶形態をとることが見いだされた．Scheme 2にTCBのモルフォロジー変化の様子をまとめる．これを自由エネルギー－温度曲線で模式的に示すと，Fig. 3のようになる．Crystal Aを昇温していくと（黒の太線），Crystal Aの自由エネルギーが液体のそれと等しくなる温度(T_{m_1})において，Crystal Aから等方性液体への一次相転移が起こる．次に，得られた等方性液体を5℃ min^{-1}以上の速度で冷却すると，結晶化は起こらずに過冷却液体を経て，熱力学的に非平衡状態であるガラスが生成する．ガラスサン

プルを昇温すると（灰色の太線），T_gで熱力学的緩和現象が起こり，熱力学的準安定状態である過冷却液体となる．さらに昇温を続けていくと，熱力学的により安定な結晶相へと相転移し Crystal B を生成する．さらに昇温を続けると，Crystal B は，自由エネルギーが液体のそれと等しくなる温度（T_{m_2}）において，一次相転移を起こし，等方性液体となる．

以上述べたように，TCB は，ガラスを形成する以外



Scheme 2. Morphological changes of TCB.

に結晶としても得られ，ポリモルフィズムを示す．ポリモルフィズムは，本研究の TCB のほかに，これまでに創出した多くのガラス形成能を有するπ電子系 starburst 分子，例えば **3b** (R＝*o*-CH_3, *p*-CH_3) および 1,3,5-トリス(フェニル-2-チエニルアミノ)ベンゼンについて認められる[7),11)]．π電子系 starburst 分子がポリモルフィズムを示すことは，分子が，自由エネルギーが極小となる異なったコンフォメーションをとることができることを示唆している．自由エネルギーが極小となるいくつかのコンフォーマーの存在が，一つの結晶形態への結晶化を抑制し，ガラスの形成を容易にしていると考えられ，ポリモルフィズムは，ガラス形成と関連していることが示唆される．

4 結　　論

本研究では，新しいアモルファス分子材料の創製を目指し，分子構造とガラス形成能ならびにT_gとの相関に関する知見を得ることを目的として，新規なπ電子系分子 TCB を設計・合成し，そのガラス形成ならびにガラスからの緩和過程を検討し，以下のことを明らかにした．

1. TCB は，溶融サンプルを液体窒素で急冷することによってのみならず，5℃ min^{-1} の速度で徐冷することによっても容易にガラスを形成する．

2. TCB ガラスは，類似化合物 1,3,5-トリス(4-メチルフェニルフェニルアミノ)ベンゼン (**3b**) のガラスに比べて，格段に高いT_g（122℃）を有する．

3. TCB は，2 種類の結晶形態をとるポリモルフィズムを示す．

TCB は，三つのかさ高い平面状カルバゾール環が中心のベンゼン環から著しくねじれた構造を有すると考えられ，そのために容易にガラスを形成すると考察される．また，TCB が **3b** に比べて著しく高いT_gを有することは，剛直なカルバゾール環の導入に基づくと考えられる．これらのことから，分子全体として非平面構造を有することが容易にガラスを形成するための分子設計指針となり，また，カルバゾール環などの剛直な置換基の導入がT_g向上のための分子設計指針となることが示された．TCB は，ガラスを形成するのみならず，複数の結晶形態をとるポリモルフィズムを示す．ポリモルフィズムは，ガラス形成と関連していることが示唆される．

文　　献

1) B. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, **31**, 238 (1959).
2) D. J. Plazek and J. H. Magill, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3038 (1966).
3) Y. Shirota, T. Kobata, and N. Noma, *Chem. Lett.*, 1145 (1989).
4) W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, 1731 (1991).
5) A. Higuchi, H. Inada, T. Kobata, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **3**, 549 (1991).
6) W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, and Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **211**, 431 (1992).
7) W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **26**, B94 (1993).
8) H. Inada and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **3**, 319 (1993).
9) W. Ishikawa, K. Noguchi, Y. Kuwabara, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **5**, 559 (1993).
10) A. Higuchi and Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **242**, 127 (1994).
11) E. Ueta, H. Nakano, and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, 2397 (1994).
12) H. Kageyama, K. Itano, W. Ishikawa, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **6**, 675 (1996).
13) K. Nishimura, T. Kobata, H. Inada, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **1**, 897 (1991).
14) K. Nishimura, H. Inada, T. Kobata, Y. Matsui, and Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **217**, 235 (1992).
15) A. Higuchi, K. Ohnishi, S. Nomura, H. Inada, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1109 (1992).
16) H. Inada, K. Ohnishi, S. Nomura, A. Higuchi, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **4**, 171 (1994).
17) S. Nomura, K. Nishimura, and Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **253**, 79 (1994).
18) Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **6**, 677 (1994).
19) Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, and K. Imai, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 807 (1994).
20) S. Nomura, K. Nishimura, and Y. Shirota, *Thin Solid Films*, **273**, 27 (1996).
21) H. Inada, Y. Yonemoto, T. Wakimoto, K. Imai, and Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 331 (1996).
22) I. Tsukushi, O. Yamamuro, T. Ohta, T. Matsuo, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Phys., Condens. Matter*, **8**, 245 (1996).
23) H. Nakano, K. Akamatsu, K. Moriwaki, and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, 701 (1996).

Amorphous Molecular Materials: Synthesis and Morphological Changes of a Novel Organic π-Electron System, 1,3,5-Tri(*N*-carbazolyl)benzene

Akiji HIGUCHI*1, Katsuhiko KATSUMA*1, and Yasuhiko SHIROTA*1

*1*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University* (*Yamadaoka, Suita, Osaka, 565 Japan*)

For the purpose of developing novel amorphous molecular materials and also gaining information on the relationship between molecular structure and glass-forming properties, a novel organic π-electron system, 1,3,5-tri(*N*-carbazolyl)benzene (TCB), was synthesized and its glass-forming properties investigated. Whereas 1,3,5-triphenylbenzene and 1,3,5-tris(diphenylamino)benzene instantly crystallized even when their melt samples were rapidly cooled with liquid nitrogen, TCB was found to readily form an amorphous glass *via* a supercooled liquid when the melt sample was cooled even at a cooling rate of 5℃ min^{-1} as well as with liquid nitrogen, as characterized by DSC, XRD, and polarizing microscopy. It is suggested from the CPK model that a nonplanar molecular structure of TCB with a bulky, planar carbazole ring significantly twisted from the plane of the central benzene ring is responsible for the formation of the glass. The TCB glass was found to exhibit a much higher glass-transition temperature (T_g) of 122℃ than the glass of a related compound, 1,3,5-tris(4-methylphenylphenylamino)benzene (T_g: 58℃). This result indicates that the incorporation of a rigid moiety such as carbazole serves as a guiding principle for increasing T_g. TCB was found to exhibit polymorphism, taking two different crystal forms. That is, the crystal obtained by sublimation *in vacuo* differs from the crystal formed when the amorphous glass is heated above the T_g.

KEY WORDS Amorphous Molecular Materials / Glass / Glass-Transition Temperature / Polymorphism / 1,3,5-Tri(*N*-carbazolyl)benzene /

(Received May 13, 1996: Accepted June 24, 1996) [*Kobunshi Ronbunshu*, **53**(12), 829—833 (1996)]