

3P010

2,5-dichlorothiophene における準安定結晶相の熱挙動

(日大院・総合基) ○谷本登, 藤森裕基

【諸言】

2,5-dichlorothiophene は平面型の分子であり、精密熱容量測定の結果から、融点 232.72 K、融解エンタルピー $11.87 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、融解エントロピー $51.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、また最安定結晶相においてガラス転移が 138 K に存在することが知られている[1]。ガラス転移は多くの場合液体において観測されるが、結晶でも観測される場合がある。液体では分子の位置および秩序ともに乱れた状態にあるが、結晶では分子の位置は秩序化されているため、観測されるガラス転移は分子の再配向運動に起因したものである。2,5-dichlorothiophene における分子再配向運動の活性化エネルギーは熱容量測定から 45 kJ mol^{-1} と見積もられている[1]。簗島らは、核四極共鳴(NQR)により、2,5-dichlorothiophene を急冷した試料において、2つの準安定結晶相が存在することを見出した[2]。本研究では、2,5-dichlorothiophene に存在する3つの結晶相を確認するとともに、結晶相間の熱的安定性等に関する知見を得るために、示差走査熱量(DSC)測定を行った。

【実験】

測定試料として、市販の 2,5-dichlorothiophene(東京化成社、特級)を真空蒸留により精製したものをを用いた。DSC 測定にはセイコー電子社製 DSC120 を用い、100 K~300 K の温度範囲、昇温速度 5 K min^{-1} で行った。

【結果・考察】

図 1 は 2,5-dichlorothiophene の DSC 測定結果を示す。図 1(a)は室温から 10 K min^{-1} で急冷した試料を昇温方向で測定した結果であり、201 K と 218 K 付近に小さな発熱ピークが、230 K 付近に大きな吸熱ピークが観測された。図 1(b)は急冷試料を 201 K の小さな発熱ピークを経た後、211 K から再度冷却し、昇温方向で測定した結果を示す。201 K の発熱ピークは消失し、218 K の発熱ピークのみ観測された。図 1(c)は急冷試料を2つの発熱ピークを経た後、225 K から再度冷却し、昇温方向で測定した結果を示す。発熱ピークは2つとも消失し、230 K の吸熱ピークのみが観測された。以上の結果から、2,5-dichlorothiophene には3つの結晶相が存在することが確認された。急冷により得られる結晶相を準安定結晶相 1、準安定結晶相 1 の安定化により得られ

る結晶相を準安定結晶相 2 とする。準安定結晶相 2 の安定化により得られる結晶相の融点と融解エンタルピーは、図 1(c) よりそれぞれ、231.4 K、 12.0 kJ mol^{-1} であり、精密熱容量測定の結果と一致するので、これは最安定結晶相と考えられる。図 2 はこれら 3 つの結晶相のギブズエネルギーと温度の関係を模式的に示したものである。準安定結晶相は急冷により得られる相であり、精密熱容量測定では冷却速度が足りなかったため、準安定結晶相を観測することが出来なかったと考えられる。

また、本 DSC 測定では、結晶相におけるガラス転移を観測することが出来なかった。これはガラス転移に伴う熱容量の飛びが、試料の熱容量の約 0.64% しかない[1]ためと考えられる。thiophene においては、準安定結晶相においてもガラス転移が存在することが知られている[3]。2,5-dichlorothiophene の結晶相における分子再配向運動の詳細を議論するためにも、準安定結晶相におけるガラス転移の探索が必要である。

参考文献

- [1] H. Fujimori, K. Matsuda, A. Todoroki, T. Asaji, and M. Oguni, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 4790.
- [2] S. Minoshima, H. Fujimori, and T. Asaji (unpublished).
- [3] P. Figuiere, H. Szwarc, M. Oguni, H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.*, 17 (1985) 949.

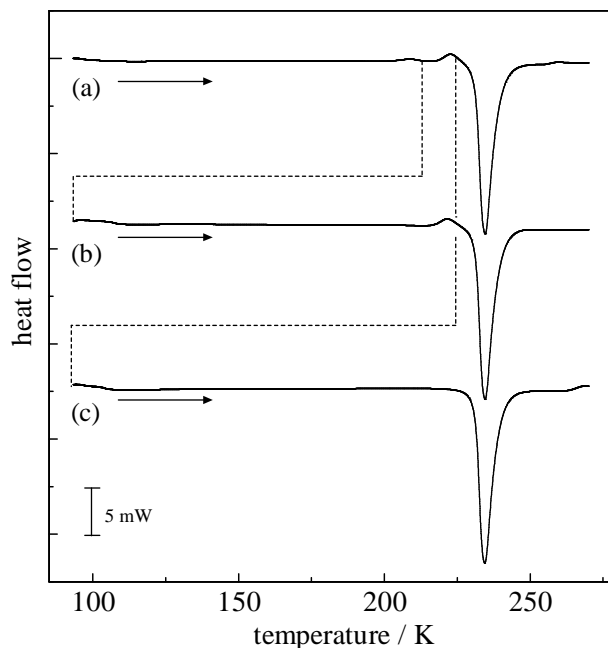


図 1. 2,5-dichlorothiophene の DSC 測定結果.

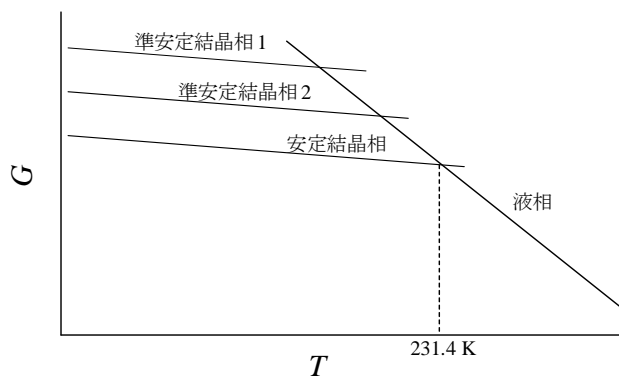


図 2. 2,5-dichlorothiophene の大気圧下でのギブズエネルギーと温度の関係.