

1P052

2,5-dichlorothiophene 結晶相における安定化過程の追跡

(日大院・総合基) ○谷本登, 藤森裕基

【諸言】

2,5-dichlorothiophene は熱容量測定により融点が 232.72 K であり、安定結晶相において 138 K でガラス転移が存在することが知られている[1]。 ^{35}Cl NQR 測定から 2,5-dichlorothiophene の急冷試料において 2 つの準安定結晶相が存在する可能性が見出され、さらに、その 2 つの準安定結晶相は最安定結晶相よりも結晶構造が秩序化しているという、非常に奇妙な状態である可能性が指摘されている[2]。そこで、本研究では 2,5-dichlorothiophene の熱力学的安定性や分子ダイナミクスの解明を目的として、示差走査熱量計 (DSC) の等温測定により結晶相間の安定化過程の追跡を行った。安定化過程の解析には結晶成長過程の解析に用いられる以下のアブラミの式を用いた[3,4]。

$$1 - C = \exp(-Zt^n)$$

ここで C は結晶化分率、 Z は結晶加速度定数である。 n は結晶化の起こり方で決まるパラメーターでありアブラミ指数と呼ばれている。 $n = 1$ では直線的に、 $n = 2$ では平面的に、 $n = 3$ では立体的に結晶が成長していくと考えられている。

【実験】

測定試料として、市販の 2,5-dichlorothiophene (東京化成社製、特級) を真空蒸留により精製したものを用いた。DSC 測定には SII・ナノテクノロジー株式会社製 DSC120 を用い、100 K~300 K の温度範囲で行った。等温測定には DC120 およびティール・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製 Q2000 を用いた。

【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 は準安定結晶相 2 から安定結晶相への安定化過程を DSC 等温測定により追跡した結果を示す。各温度における発熱過程をアブラミの式でフィットした結果、200、204、212 K で得られたアブラミ指数はそれぞれ 1.80、1.93、2.06 であった。すべてのアブラミ指数が約 2 であることから、この安定化過程は平面的に成長していくことが示唆された。

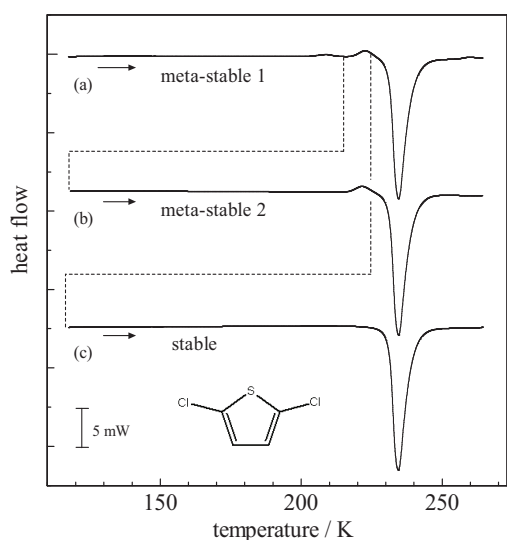


図 1. 2,5-dichlorothiophene の DSC 測定結果。

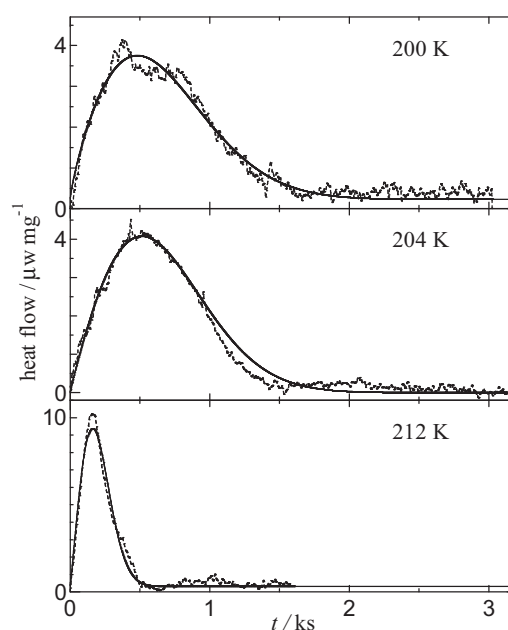


図 2. DSC 等温測定による安定化の追跡。点線は測定結果、実線はアブラミの式によるフィットの結果を示す。

【謝辞】

DSC 測定にご協力いただきました、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社前田美奈子様に感謝いたします。

- [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- [2] S. Minoshima, H. Fujimori, and T. Asaji (unpublished).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] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuerno, and A. J. Mueller, *Polymer Testing*, 26 (2007) 222.
- [4] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103; 8 (1940) 212; 9 (1941) 177.