

チオフェン二置換体の熱的挙動の追跡

(日大院総合基*、日大文理**) ○野口 渉*、喜田 菜月**、藤森 裕基*,**

【緒言】

チオフェン系の物質は、結晶相においてガラス転移を示す非常に興味深い物質であることが知られている。また、チオフェンの二置換体である 2,5-dichlorothiophene(CCT)は、示差走査熱量分析(DSC)の結果から最安定結晶相においてガラス転移が存在すること、複数の結晶相を持つことが知られている[1]。本研究では、CCT と同様のチオフェン二置換体である 2,5-dibromothiophene (BBT)を用いて DSC 測定を行い、各物質の熱的挙動を調べた。また、それぞれの試料を混合した二成分混合系を作成し、熱的挙動を調べた。さらに、細孔内に試料を充填すると、分子間の長距離相互作用が変化し、物性の変化が期待されるので、シリカゲル細孔内に二成分混合系試料を充填した試料を作成し、DSC 測定を行った。

【実験】

CCT と BBT は減圧蒸留により精製した。二成分混合系(BBT)_x(CCT)_{1-x}は $x = 0.0, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0$ の試料を作成した。DSC 測定はSII ナノテクノロジー社製 DSC120 および 220 を用いて 150 K~300 K の温度範囲で、昇温速度は 7 K min⁻¹で行った。細孔を持つシリカゲルとして富士シリシア (株) 製 CARIACT Q30(細孔径 27.2 nm)を用いた。

【結果・考察】

図 1 は(BCT)_{0.5}(BBT)_{0.5} の DSC 測定結果を示す。(a)は室温から約 10 K min⁻¹ で急冷した試料の昇温方向の DSC 測定結果を示す。このとき小さな発熱ピークと大きな吸熱ピークが観測された。(b)は昇温過程における小さな発熱ピークを経た後、再冷却し、その後昇温方向で測定した DSC の結果を示す。発熱ピークが消失したことから(a)で観測された小さな発熱ピークは試料の安定化であり、(b)は安定結晶相の DSC 測定結果と考えられる。この結果から試料を急冷すると、準安定相が生成することが見出された。融解ピークが、一つしか観測されないことから、本二成分混合系は固溶体を形成することが見出された。図 2 は、混合試料(BBT)_x(CCT)_{1-x}の安定結晶相の DSC 測定結果を示す。全組成領域で、融解のピークは一つしか観測されず、二成分混合系(BBT)_x(CCT)_{1-x}は、全成分領域において固溶体を形成することが見出された。また、CCT の割合の増加に伴い融点が低下することが見出された。図 3 は混合試料を Q30 に充填した試料の DSC 測定結果を示す。図 2 と同様に吸熱ピークが一つしか観測されなかったことから、細孔内においても固溶体を形成し、CCT の割合の増加に伴い融点が低下することが見出された。図 4 は各成分比でのバルク状態と細孔内に充填させた状態での DSC 測定結果から得られた融点の組成依存性を示す。バルク状態では純物質から考えられる融点の理想直線より、固溶体の融点が低温側にシフトすることが見出された。細孔内でも固溶体の融点は純物質から考えられる理想直線よりも低温側へシフトすることが見出されたが、

その差はバルク状態よりも小さいものであった。融解エンタルピーとエントロピーの解析を行い、混合により、試料の融解に伴うギブズエネルギーが増加したことが見出された。

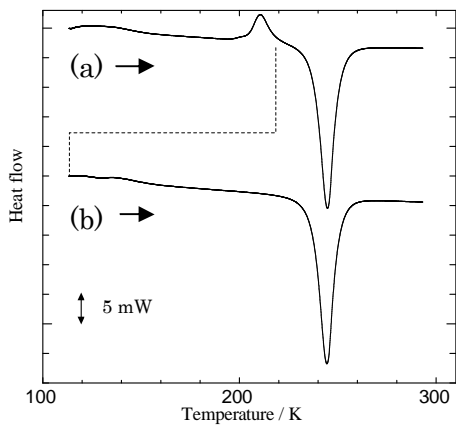


図 1. (BBT)_{0.5}(CCT)_{0.5} の昇温過程における DSC 測定結果.

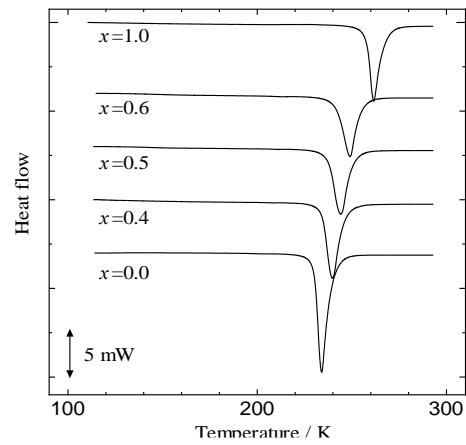


図 2. (BBT)_x(CCT)_{1-x} の昇温過程における DSC 測定結果.

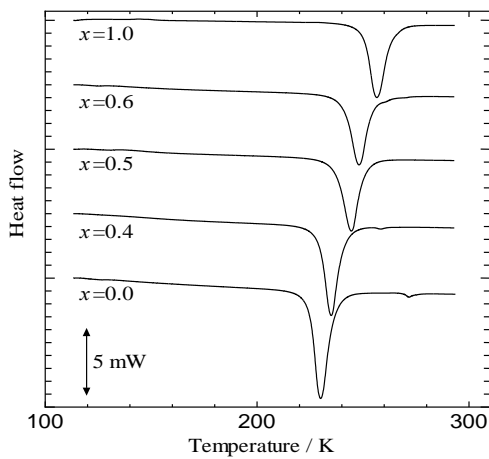


図 3. Q30 に充填した (BBT)_x(CCT)_{1-x} の昇温過程における DSC 測定結果.

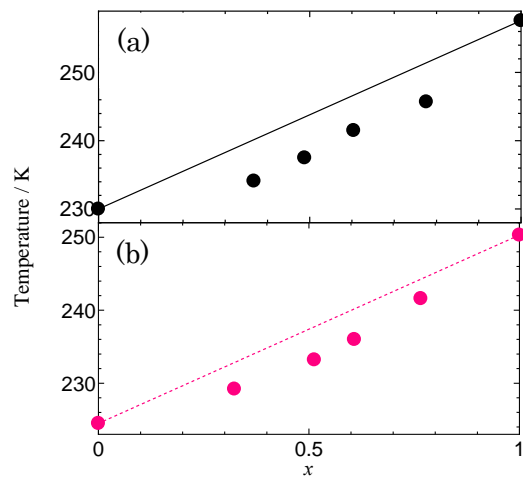


図 4. (BBT)_x(CCT)_{1-x} の融点の組成依存性.
(a)バルク状態. (b)Q30 充填時.

【謝辞】

シリカゲルをご提供くださいました富士シリシア株式会社にお礼申し上げます。

【参考文献】

[1] N. Tanimoto and H. Fujimori, *J. Non-Cryst. Solids*, 357, 731-733 (2011).