

3P081

シリカゲル細孔内のチオフェン二置換体系固溶体の融解挙動

(日大院・総合基¹, 日大・文理².)

○酒井瞬¹, 井上侑子², 野口渉¹, 名越篤史², 藤森裕基²)

Melting behaviors of disubstituted thiophene solid-solution systems in silica-gel nano-pores

(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon Univ.¹,
Department of Chemistry College of Humanities and Sciences²)

○Shun Sakai¹, Yuko Inoue², Sho Noguchi¹, Atsushi Nagoe², Hiroki Fujimori²

【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興味深い物質である。平面型のチオフェン二置換体である 2,5-dibromothiophene (BBT), 2,5-dichlorothiophene (CCT)の二成分混合系が、固溶体を形成することが以前の研究からわかっている。本研究では、示差走査熱量分析(DSC)により、 $(\text{BBT})_{1-x}(\text{CCT})_x$ の二成分混合系が、ナノメートルサイズのシリカゲル細孔内においてどのような熱的挙動を示すかを調べた。固溶体の融解において、その吸熱ピークの幅は相分離過程に依存する。各昇温速度における純物質の融解ピーク幅との比較から、それぞれの組成比における融点とその温度幅を見積もり、相図作成、過剰熱力学量の算出、それらの比較を行った。

【実験】

BBT、CCT は和光純薬工業から購入し、減圧下で精留した。二成分系の混合組成比を CCT モル組成 x ($x = 1.0, 0.72, 0.48, 0.33, 0$) に調製し、試料として用いた。富士シリシア化学社製シリカゲル CARiACT Q30 (細孔径 27.2 nm) に充填した試料とバルク試料の DSC 測定を、パーキンエルマー社製 DSC8500 を用いて行った。低温で結晶化させ安定相へ転移させたのち、昇温速度を 4 K min^{-1} 、 10 K min^{-1} 、 20 K min^{-1} で測定した。試料量は、バルク試料は約 7 mg、細孔内試料は約 3 mg になるように調製した。

【結果・考察】

図 1 は、バルクの $(\text{BBT})_{1-x}(\text{CCT})_x$ 二成分系の全組成領域における DSC 測定結果の比較である。各混合比において、昇温速度 (4 K min^{-1})、試料量 (約 7 mg) を固定している。それぞれの混合比において、固溶体の融解にともなう吸熱ピークは 1 つ観測されず、混合物において固溶体が形成されることが確認された。固溶体の融解ピークは、純物質の融解ピークと比較して、ピークの温度幅が広がっている。融解熱には大きな差が見られないため、固溶体が融解する際に相分離を引き起こしていることが分かる。また、同様の実験を昇温速度を変えて行った。その結果、昇温速度の増大にともない融解ピークの温度幅の差は小さくなり、固溶体の相分離過程が昇温速度に依存することが示された。

図2は、この二成分混合系をシリカゲル Q30 に充填した試料の DSC 昇温測定結果を示す。バルク試料と同様に測定速度(4 Kmin⁻¹)と試料量(3 mg)を、一定とした。細孔内においてもバルク試料と同様に、全混合比において単一の融解ピークを観測し、固溶体が形成されることがわかった。細孔内試料の融解温度は、バルク試料に比べて低温側にシフトした。また、細孔内の純物質の融解ピークは、バルク試料と比較して、よりブロードになった。これは、シリカゲルの細孔径分布に起因すると考えられる。一方、細孔内では、混合物の形成する固溶体の融解ピークは、純物質の融解ピークと比較して大きく変化しなかった。このことは、シリカゲル内では、昇温速度 4 Kmin⁻¹でも、ほとんど相分離を起こさないことを示しており、細孔に入れることでほぼ固相、液相の共存領域がなくなることが見出された。このことは、細孔中で分子の拡散運動が抑制されていることを示している。

次に、相図より固相-液相間の等ギブズエネルギー温度を見積もり、測定された融解熱から過剰熱力学量の算出を行った。まず、それぞれの混合比におけるバルク状態と細孔内充填時の融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H$ と融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S$ を算出した。 $\Delta_{\text{fus}}H$ 、 $\Delta_{\text{fus}}S$ を比較すると、細孔内に充填した方が低い値をとることがわかった。 $\Delta_{\text{fus}}H$ 、 $\Delta_{\text{fus}}S$ の理想混合の挙動との差を過剰エンタルピー ΔH^E 、過剰エントロピー ΔS^E として算出した。その結果、細孔中では、 ΔH^E 、 ΔS^E は大きくなることを見出された。細孔中では、固溶体中の2成分が均一に混ざりにくくなっていると考えられる。

最後に、求めた過剰エンタルピー ΔH^E 、過剰エントロピー ΔS^E を用いて、過剰ギブズエネルギー ΔG^E を算出し、比較した。 ΔG^E は、固溶体の安定性の尺度である。その結果、バルク状態と細孔内では、ほぼ等しい値を取ることが見出された。 ΔH^E 、 ΔS^E が異なるのに対し、 ΔG^E が等しい値をとるのは、理由は不明だがとても興味深い結果である。

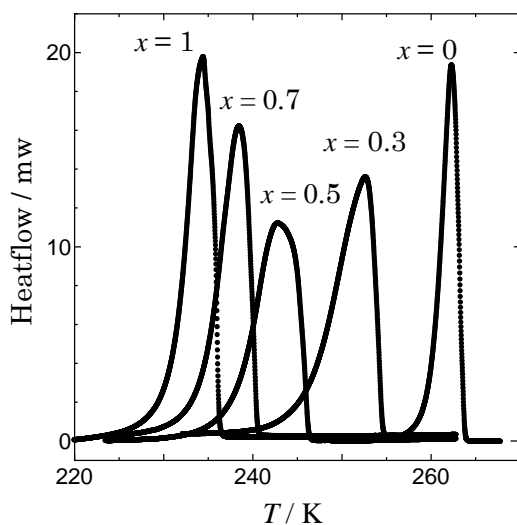


図1. バルク状態における (BBT)_{1-x}(CCT)_x の融解挙動.

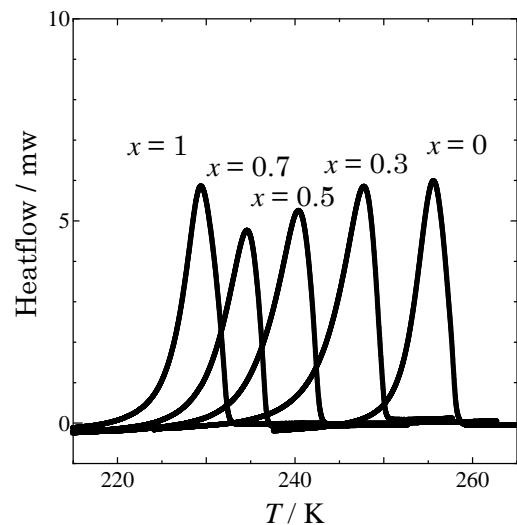


図2. Q30 に充填した (BBT)_{1-x}(CCT)_x の融解挙動.