

所属・資格 化学科・教授

申請者氏名 藤森 裕基

研究課題		2-ハロゲンチオフェンの熱挙動
報告の概要	研究目的 および 研究概要	チオフェンは5員環を有する芳香族化合物である。多くの芳香族化合物はその平面構造の形状に由来した複雑な相挙動を示すことがある。チオフェンはこの性質により、5つの安定した結晶相と3つの準安定な結晶相を持つ。チオフェン分子の一置換体である2-chlorothiophene (2CT) は低温域においてガラス性結晶を形成する。これは軸の異なる2つの分子再配向運動の凍結に起因すると考えられている。同じく一置換体の2-bromothiophene (2BT) は冷却速度の違いにより、ガラス性液体とガラス性結晶を形成し、各々に対応したガラス転移が存在する。本研究では2CT及び2BTの混合物を調製し、その熱挙動を調査した。
	研究の 結果	二成分系混合物(2BT) <sub>1-x</sub> (2CT) <sub>x</sub> においてモル分率が $x = 0$ (2BT), 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1 (2CT)になるように試料を調製した。DSC測定装置としてPerkinElmer社製のDSC8500を用い、103~273 Kの温度範囲、10 K min <sup>-1</sup> の昇温速度でDSC測定を行った。測定の結果、二成分混合物では、単成分から予想される値よりも融点が降下した。共晶の形成に起因する熱異常は観測されなかったため、Bulkおよび細孔内においても固溶体を形成していると考えられる。また、細孔に充填した試料では、細孔径の減少に伴い融解ピークがブロードニングしながら低温側にシフトした。これは界面自由エネルギーが増加し、結晶相が不安定化したためと考えられる。2BT単成分は結晶多形を有し、融解温度の異なる3つの結晶相が存在するが、2CTでは単一の結晶相のみを持つことが知られている。本研究では、( $x = 0.1 \sim 0.7$ )の二成分混合物においても結晶多形の存在を確認することができた。
	研究の 考察・ 反省	シリカゲル細孔として三次元構造を有する富士シリシア社製CARiACT Q6 (細孔径6 nm) 及びQ15 (細孔径15 nm) に(2BT) <sub>1-x</sub> (2CT) <sub>x</sub> を充填し、10, 20, 30, 40, 50 K min <sup>-1</sup> と異なる5種類の昇温速度でDSC測定を行い、速度論的解析から見かけの活性化エネルギー $\Delta E_a$ とフラジリティ $m$ を求めた。その結果、 $\Delta E_a$ 及び $m$ ともにQ6の方が細孔径の大きいQ15よりも小さい値となった。これはQ6のように細孔径が小さい微小空間では、分子の集合サイズが低下したことで隣接する分子数が減少し、協同的再配置領域(CRR)の成長が抑制されたためと考えられる。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所  研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p>第58回熱測定討論会 細孔内における2-ブロモチオフェン-2-クロロチオフェン二成分系のガラス転移 2022年10月26日(水) / 早稲田大学</p>	