

{V₁₈} 型ポリオキソメタレートからなるフレームワーク構造の結晶—アモルファス変態の熱分析

(山口大院・創成科学¹・東北大・多元研²) ○松本 大輝¹・上尾 雅大¹・鈴木 敦子¹・綱島 亮¹・芥川 智行²

Thermal analysis of crystal-amorphous transformation of {V₁₈}-type polyoxometalate-based framework structures (¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, ²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University) ○Daiki Matsumoto¹, Masahiro Ueo¹, Atsuko Masuya-Suzuki¹, Ryo Tsunashima¹, Tomoyuki Akutagawa²

In this study, we report result of structural investigation and thermal analysis for single-crystal-to-amorphous-to-single-crystal transformation (CAC) induced by desorption and adsorption of crystal solvents in polyoxometalate-based framework structures. Structural transformation and ΔH in the CAC process depended on the metal crosslinker.

Keywords : Cluster; Thermal analysis; PCMs

V₁₈ 核ポリオキソメタレートを Ni イオンで架橋したフレームワーク構造体 **1-Ni**¹⁾ について、我々はこれまでに結晶水の脱離・吸着に伴う単結晶—アモルファス—単結晶変態(CAC 変態)を明らかにした。DSC による熱分析から、アモルファス化はおよそ 1000 kJ/mol の大きな吸熱を示すことが明らかになり、今回、架橋金属を変えた系を作製し、CAC 過程について P-XRD 測定と DSC 測定から構造や熱量について系統的な評価を行った。

1-Ni と同様の合成法で架橋金属に Mn、Fe、Co、Cu、Zn の 3d 遷移金属イオンを導入した類縁体 **1-Mn**、**1-Fe**、**1-Co**、**1-Cu**、**1-Zn** の結晶を作製した。P-XRD 測定から、**1-Fe** は他と異なる構造と示唆され、他は同型であった。また結晶水脱離後では、**1-Ni**、**1-Zn** が完全にアモルファス化したのに対して、**1-Mn**、**1-Co**、**1-Cu** は別の構造へと変化し、金属によって異なる変化が明らかとなった。

DSC 測定の結果と ΔH を図 1 に示した。**1-Ni** が最も大きな ΔH を示し、次いで **1-Zn** が大きかった。これらは脱水に伴いアモルファス化しており、アモルファス化が大きな ΔH に寄与すると示唆された。また、**1-Mn** のみ 320 K 付近にピークが見られ、1 次構造相転移が示唆された。

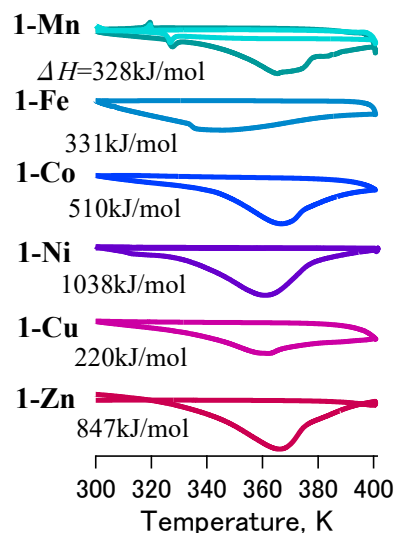


Fig1. DSC chart of compounds. Inset show ΔH values.

1) R. J. Doedens, E. Yohannes and M. I. Khan., *Chem. Comm.*, **2002**, 62-63.