

กิตติพงษ์ ไชยนอก : การสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างของสารประกอบนาโนรูปผสมอินทรีย์-อนินทรีย์ (SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDIES OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC NANOCOMPOSITES) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. เค็นเนท เจ. แสลดเลอร์, 407 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ นำเสนอเกี่ยวกับการสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงเดี่ยวของสารประกอบนาโนรูปผสมอินทรีย์-อนินทรีย์ โดยส่วนที่หนึ่งของวิทยานิพนธ์กล่าวถึง การใช้หลักการวิศวกรรมผลึกและเคมีซูปราโมเลกูลาร์ เพื่อสังเคราะห์โครงสร้างใหม่ของวัสดุรูปผสมจำพวกสารประกอบโคออร์ดิเนชันโพลิเมอร์ที่มีหมู่ไซยาโน สารประกอบเชิงซ้อนไซยาโน และลิแกนด์ของออร์กาโนไซยาโนอยู่ในโครงสร้างผลึก พร้อมทั้งอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบดังกล่าว

พบว่าเมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อนเตตระไซยาโนเฟอร์เรตของ $[Fe(L)(CN)_4]$ เป็นสารตั้งต้น โดยที่ L คือ ลิแกนด์ไบเดนเทต ได้สังเคราะห์สารประกอบจำพวกเฟอร์โรแมกเนติกที่มีโครงสร้างแบบสองมิติลักษณะคล้ายลูกฟูกของ $[Fe(2,2'-bipy)(CN)_4Mn] \cdot MeOH$ และโครงสร้างแบบท่อนาโนหนึ่งมิติของ $[Fe(2,2'-bipy)(CN)_4Mn(H_2O)_2]$ รวมทั้งสารประกอบจำพวกแอนไทเฟอร์โรแมกเนติกประกอบด้วยสารประกอบที่มีโครงสร้างคล้ายสี่เหลี่ยมจัตุรัสของ $[Fe(1,10-phen)(CN)_4Cu(tn)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O$ และ $[Fe(2,2'-bipy)(CN)_4Cu(tn)] \cdot H_2O$ และสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบหนึ่งมิติลักษณะคล้ายโซ่ฟันปลาของ $[Fe(2,2'-bipy)(CN)_4Ni(en)_2] \cdot solvent$ ขณะที่โมเลกุลเป็นเส้นตรงของสารประกอบเชิงซ้อนไดไซยาโนอาร์เจนเตต $[Ag(CN)_2]^-$ ถูกใช้เป็นบริดจิงลิแกนด์ที่ยาวกว่าเพื่อแทนที่หมู่ไซยาไนด์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Fe(L)(CN)_4]$ ข้างต้น ได้สังเคราะห์สารประกอบซูปราโมเลกูลาร์ใหม่ของ $[Ag(CN)_2]_2Mn(2,2'-bipy)_2 \cdot 2H_2O$ และ $[Ag(CN)_2Mn(2,2'-bipy)_2(H_2O)][Ag(CN)_2]$ ซึ่งแสดงสมบัติแม่เหล็กชนิดแอนไทเฟอร์โรแมกเนติก และสารประกอบโคออร์ดิเนชันโพลิเมอร์ใหม่ที่มีโครงสร้างแบบหนึ่งมิติคล้ายบันไดของ $[Ag_4(CN)_7\{Cd(2,2'-bipy)\}_2][ClO_4]$ และโครงสร้างแบบสามมิติของ $[Ag(CN)_2]_2Cd(2,2'-bipy)$ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่เหลี่ยมจัตุรัสแบนราบของเตตระไซยาโนนิกเกิลเลต $[Ni(CN)_4]^{2-}$ เป็นลิแกนด์ ได้สังเคราะห์สารประกอบใหม่ที่มีโครงสร้างตาข่ายแบบสามมิติของ $[Ni(CN)_4Ni(en)] \cdot 2H_2O$ และ $[Ni(CN)_4Ni(tn)] \cdot H_2O \cdot MeOH$ ซึ่งทั้งสองสารประกอบนี้แสดงสมบัติแม่เหล็กชนิดเดียวกันคือ แอนไทเฟอร์โรแมกเนติก ขณะที่ลิแกนด์ออร์กาโนไดไนไตรด์ของ ACCN และ AIBN ถูกใช้เพื่อเป็นบริดจิงลิแกนด์ในการศึกษาการเกิดโครงผลึกตาข่ายแบบสามมิติของสารประกอบเหล็ก (II) โคออร์ดิเนชันโพลิเมอร์ของ $[Fe(AIBN)_3][InCl_4]_2$ $[Fe(AIBN)_3][FeCl_4]_2$ $[Fe(ACCN)_3][InCl_4]_2$ และ $[Fe(ACCN)_3][FeCl_4]_2$ พบว่าโครงสร้างผลึกของสารประกอบดังกล่าว มีลักษณะคล้ายกับโครงผลึกตาข่ายแบบสามมิติ

ของแอลฟา-พอลิเอนิม โดยที่ผลึกของสารประกอบ AIBN อยู่ในระบบที่มีสมมาตรสูงของหมู่ปริภูมิ $R\bar{3}$ และแสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กเนื่องจากผลของอุณหภูมิ โดยเกิดการแทรนซิชันชนิดไม่สมบูรณ์แบบ “ครึ่ง” สปิน-ครอสส์โอเวอร์ ส่วนสารประกอบ ACCN พบว่าผลึกอยู่ในระบบสมมาตรที่ต่ำกว่าสารประกอบ AIBN ซึ่งอยู่ในหมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$ และไม่แสดงการเกิดแทรนซิชันแบบสปิน-ครอสส์โอเวอร์ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาและอธิบายการเกิดโครงสร้างซูปราโมเลกูลาร์ใหม่ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันโพลิเมอร์ซิลเวอร์ (I) ไอออนและลิแกนด์ bmtz H_2bmtz และ bptz อีกด้วย

ส่วนที่สองของวิทยานิพนธ์นี้ กล่าวถึงการสังเคราะห์โครงสร้างผลึกใหม่ของวัสดุรูปผสมโลหะออกไซด์เพื่อเปรียบเทียบกับวัสดุจำพวกซีโอไลต์ สารประกอบใหม่ทั้งห้าของโลหะแทรนซิชันเวนาเดตซึ่งถูกตัดแปลงด้วยสารอินทรีย์ สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดร/โซลโวเทอร์มัลโดยสารประกอบที่มีสารอินทรีย์ทำหน้าที่เหมือนเป็นเทมเพลตในโครงสร้างผลึก พบในโครงสร้างแบบสามมิติของ $[ImH][Mn_3(OH)_2(V_4O_{13})]$ ขณะที่สารประกอบของ $[M(Im)_4V_2O_6]$ เมื่อ M คือ แมงกานีส โคบอลต์ หรือนิกเกิล และสารประกอบของ $[Mn(Im)_3(DMSO)V_2O_6]$ มีโครงสร้างแบบชั้นสองมิติ และพบว่าสารประกอบ $[M(Im)_4V_2O_6]$ เกิดการเปลี่ยนวิถึภาคแบบออร์เดอร์-ดีสออร์เดอร์ของหมู่ปริภูมิเนื่องด้วยผลของอุณหภูมิ โดยเกิดขึ้นระหว่างหมู่ปริภูมิที่ดีสออร์เดอร์ของ $P4_2/n$ ณ อุณหภูมิ 295 เคลวิน และหมู่ปริภูมิที่ออร์เดอร์ของ $I4_1/a$ (แมงกานีส และ โคบอลต์) หรือ $P2/n$ (นิกเกิล) ณ อุณหภูมิ 100 เคลวิน สำหรับสารประกอบ $[Mn(Im)_3(DMSO)V_2O_6]$ การถูกแทนที่ ณ ตำแหน่งอ็อกทอเวอรัลหนึ่งตำแหน่งของหมู่อิมิดาโซลบนรูปทรงออกตะฮีดรัลที่บิดเบี้ยวของแมงกานีส(II) ด้วยโมเลกุลของไดเมทิลซัลโฟไซด์ ทำให้โครงสร้างผลึกเสียสมมาตร ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนหมู่ปริภูมิจาก $P4_2/n$ ในสารประกอบ $[M(Im)_4V_2O_6]$ ไปสู่หมู่ปริภูมิที่มีสมมาตรต่ำกว่าของ $P2_1/n$ ณ อุณหภูมิ 295 เคลวิน อย่างไรก็ตามโครงสร้างร่างตาข่ายออกไซด์ของโลหะในสารประกอบ $[Mn(Im)_3(DMSO)V_2O_6]$ ยังคงมีลักษณะคล้ายๆ กับที่พบในสารประกอบของ $[M(Im)_4V_2O_6]$

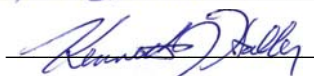
สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อนักศึกษา



ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา



KITTIPONG CHAINOK : SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDIES
OF HYBRID ORGANIC–INORGANIC NANOCOMPOSITES. THESIS
ADVISOR : ASSOC. PROF. KENNETH J. HALLER, Ph.D. 407 PP.

COORDINATION POLYMERS/CRYSTAL ENGINEERING/HYBRID ORGANIC–
INORGANIC/MAGNETIC PROPERTIES/SUPRAMOLECULAR/VANADATES

This thesis focuses on the single crystal growth and solid state structural studies of new hybrid organic-inorganic nanocomposites. The first part of this thesis deals with a rational synthetic strategy using the principles of crystal engineering and supramolecular chemistry for the construction of new hybrid coordination polymers containing cyano, metallocyano and organocyano bridging groups, and correlations between their structural and magnetic properties are described.

The use of tetracyanoferrate complexes of the type $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_4]$ as building blocks, where L is a bidentate ligand, two new ferromagnetic compounds with either a 2-D corrugated sheet structure, $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})(\text{CN})_4\text{Mn}]\cdot\text{MeOH}$ or a 1-D nanotube-like structure, $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})(\text{CN})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]$, three antiferromagnetic compounds containing molecular square structures, $[\text{Fe}(1,10\text{-phen})(\text{CN})_4\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})(\text{CN})_4\text{Cu}(\text{tn})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, and 1-D zigzag chains $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})(\text{CN})_4\text{Ni}(\text{en})_2]\cdot\text{solvent}$ were synthesized. The linear $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ was used as a longer bridging ligand to replace the CN groups of the $[\text{M}(\text{L})(\text{CN})_4]$ building block. Two new supramolecular structures, $[\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2\text{Mn}(2,2'\text{-bipy})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ag}(\text{CN})_2\text{Mn}(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ with display a weak antiferromagnetic behavior, and two new coordination polymers 1-D ladder-chains $[\text{Ag}_4(\text{CN})_7\{\text{Cd}(2,2'\text{-bipy})\}_2][\text{ClO}_4]$ and triple interpenetrated 3-D $[\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2\text{Cd}(2,2'\text{-bipy})]$ were synthesized. Two new antiferromagnetic compounds composed of 3-D cyanide-bridged homometallic networks of $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Ni}(\text{en})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Ni}(\text{tn})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{MeOH}$ were synthe-

sized by using the square planar ligand complex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

The 2-connecting organodinitrile ligands ACCN and AIBN were used as bridging ligands for investigations of self-assembly processes in the construction of novel Fe(II) coordination polymer compounds: $[\text{Fe}(\text{AIBN})_3][\text{InCl}_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{AIBN})_3][\text{FeCl}_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{ACCN})_3][\text{InCl}_4]_2$, and $[\text{Fe}(\text{ACCN})_3][\text{FeCl}_4]_2$. The crystal structures consisted of 3-D α -Po like nets. The AIBN compounds crystallize in a highly symmetrical $R\bar{3}$ phase, and are display an interesting incomplete “half” spin-crossover (SCO). The ACCN compounds crystallize in a lower symmetrical $P\bar{1}$ phase, and no SCO transitions are observed. In addition, novel supramolecular architectures of Ag(I) coordination polymers formed with the multimodal ligands of bmtz, H_2bmtz , and bptz are also described.

The second aim of this thesis is to explore new metal oxide solid materials as analogues of zeolites. Five new organically modified transition metal vanadate compounds were hydro/solvothermally synthesized. The organic “templating” effect is well illustrated by the 3-D solid $[\text{ImH}][\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_4\text{O}_{13})]$. Isostructural compounds of formula $[\text{M}(\text{Im})_4\text{V}_2\text{O}_6]$, where M is Mn, Co, Ni, and $[\text{Mn}(\text{Im})_3(\text{DMSO})\text{V}_2\text{O}_6]$ have 2-D layer structure. Isostructural species $[\text{M}(\text{Im})_4\text{V}_2\text{O}_6]$ are display an interesting order-disorder crystallographic phase transition between the $P4_2/n$ at 295 K and $I4_1/a$ (Mn and Co) or $P2/n$ (Ni) space groups at 100 K. For compound $[\text{Mn}(\text{Im})_3(\text{DMSO})\text{V}_2\text{O}_6]$, the replacement of one equatorial imidazole on Mn(II) with a covalently coordinated DMSO results in a loss of symmetry from the parent $P4_2/n$ structure in isostructural compounds, lowering the space group to $P2_1/n$ at 295 K, but the topology of bimetallic oxide framework is otherwise similar.

School of Chemistry

Academic Year 2008

Student's Signature



Advisor's Signature

