

**อังคณา ชาติก้อน: การศึกษาโครงสร้างของวัสดุซูปราโมเลกุลที่มีรูพรุนขนาดเล็ก**  
(STRUCTURAL STUDIES OF SUPRAMOLECULAR MICROPOROUS MATERIALS)

อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร. เค็นเนท เจ. แสลดเลอร์, 95 หน้า. ISBN 974-533-074-4

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาโครงสร้างของวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นภายใต้เงื่อนไขที่จะนำไปสู่วัสดุที่เป็นซูปราโมเลกุลที่มีรูพรุนขนาดเล็ก และสำหรับสารที่มีโครงสร้างผลึกเหมือนกันของ  $MV_2O_6 \cdot 2H_2O$  เมื่อ M เป็น Ni, Co อยู่ใน space group *Pmma* โครงสร้างของผลึกประกอบด้วย ทรงเหลี่ยมสี่หน้าของ  $VO_4$  เชื่อมต่อกันเป็นโซ่ผ่านทางมุมของออกซิเจนสองอะตอมในทิศทาง [100] โดยระหว่างโซ่ของ  $VO_4$  ที่อยู่ใกล้กันจะเชื่อมต่อกันด้วยทรงเหลี่ยมแปดหน้าของ  $MO_6$  โดยออกซิเจนทั้งสี่อะตอมบนแกน equatorial ของโลหะเกิดพันธะกับอะตอมของวาเนเดียม  $VO_4$  ในโซ่ที่ต่างกัน และออกซิเจนอะตอมบนแกน axial จะเป็นออกซิเจนของโมเลกุลน้ำ สำหรับสารประกอบของ  $CoV_2O_6 \cdot 2H_2O$  ที่ตีพิมพ์แล้วนั้น ได้รายงานผลที่ได้จากเครื่องมือที่มีอำนาจในการจำแนกค่า พบว่าความยาวพันธะของ Co-O ของโมเลกุลน้ำมีความสมมูลกัน แต่ปรากฏว่ามีสองฟิสิกส์ในกระบวนการสูญเสียจากการวิเคราะห์ผลของ thermogravimetric ในการนำข้อมูลมาศึกษาใหม่ด้วยเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงจะให้ค่า  $R_1 = 0.026$  โดยนำโมเลกุลที่หนึ่งจะให้ไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมกับออกซิเจนที่เป็น mirror related ของโซ่  $VO_4$  เพื่อเกิดพันธะไฮโดรเจน และรับไฮโดรเจนจากน้ำโมเลกุลที่สองในการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของออกซิเจน สำหรับน้ำโมเลกุลที่สองจะเกิดการ disordered จาก mirror plane เนื่องจากอะตอมของไฮโดรเจนที่เหลือเกิดพันธะไฮโดรเจนกับออกซิเจนหนึ่งในสองอะตอมที่สมมูลกันในโซ่ของ  $VO_4$  และโครงสร้างแสดงความยาวพันธะที่ไม่สมมูลกันของ Co-O ของโมเลกุลน้ำซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.117(2) และ 2.079(2) Å ตามลำดับ โดยมีพันธะไฮโดรเจนในช่องว่างของโครงผลึกและหากดึงน้ำออกจากช่องว่างของโครงผลึกจะทำให้โครงผลึกเสียรูปทรง สำหรับ  $NiV_2O_6 \cdot 2H_2O$  จะมีโครงสร้างเหมือนกับสารประกอบของโคบอลต์ ซึ่งความยาวพันธะที่ไม่สมมูลกันของ Ni-O ของโมเลกุลน้ำมีค่าเท่ากับ 2.066(3) และ 2.030(3) Å ตามลำดับ และให้ค่า  $R_1 = 0.030$

ผลึกของ  $[enH_2]_5[V_6B_{20}O_{50}H_8] \cdot 7H_2O$  อยู่ใน space group *C2/c*,  $Z = 4$  มี inversion centers ภายในคลัสเตอร์ โดยกลุ่มอะตอมที่อยู่ตรงกลางของคลัสเตอร์คือ  $V_6O_{18}$  ซึ่งเกิดจากการเชื่อมต่อกันด้วยขอบของพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมของวาเนดิลจำนวนหกหมู่ ( $V^{+4}$ ) ด้านบนและด้านล่างของกลุ่มอะตอมเป็นกลุ่มแพโพลิโบเรตลิแกนด์  $[B_{10}O_{16}H_4]^{10-}$  ที่เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมออกซิเจนของลิแกนด์ที่ซึ่งส่วนปลายของแต่ละลิแกนด์เป็นหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนสี่หมู่ ที่จะเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างคลัสเตอร์ที่อยู่ใกล้เคียง ผ่านไฮโดรเจนอะตอมของหมู่ไฮดรอกซิลในการจัดตัวในสามมิติเป็นสารซูปราโมเลกุลที่มีรูพรุนในโครงสร้าง เอธิลีนไดแอมโมเนียมและโมเลกุลของน้ำซึ่งมีประมาณ  $1/3$  ของปริมาตรผลึก จะเกิดพันธะไฮโดรเจนซึ่งกันและกันในรูปแบบพันธะ O-H...O และ N-H...O และบรรจุในช่องว่างรอบๆ คลัสเตอร์ ความยาวพันธะและมุมพันธะมีค่าปกติโดยให้ค่า  $R_1 = 0.048$

สาขาวิชาเคมี  
ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนักศึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

**AUNGKANA CHATKON: STRUCTURAL STUDIES OF SUPRAMOLECULAR  
MICROPOROUS MATERIALS**

THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROFESSOR KENNETH J. HALLER, Ph.D.,

95 PP. ISBN 974-533-074-4

Structural studies of materials synthesized under conditions that generally lead to microporous supramolecular materials are presented in this thesis.

The isomorphous  $MV_2O_6 \cdot 2H_2O$  ( $M = Ni, Co$ ) compounds crystallize in the orthorhombic space group *Pnma* and consist of  $VO_4$  tetrahedra vertex-linked through two of the oxygen atoms into chains along the [100] direction. Adjacent  $VO_4$  chains are interconnected by  $MO_6$  octahedra where each of the four equatorial oxygen atoms is shared with a  $VO_4$  oxygen atom of a different  $VO_4$  chain, and the axial oxygen atoms are waters of hydration.  $CoV_2O_6 \cdot 2H_2O$  has been reported as a low resolution structure with equivalent Co-O bonds for the waters of hydration, but with two peaks in the dehydration process by thermogravimetric analysis. The current study provides a high quality structure,  $R_1=0.026$ . One water molecule is ordered and uses all three hydrogen bonds, donating both H atoms to form O-H...O hydrogen bonds to mirror related O of the  $VO_4$  chains, and accepting one H from the second water molecule. The second water molecule is disordered off of the mirror plane by its second H bond which forms to one of two equivalent  $VO_4$  chain O atoms (it is not an H-bond acceptor). The structure thus demonstrates nonequivalent coordination of the waters, both in Co-O distances, 2.117(2) and 2.079(2) Å, and in the hydrogen bonding environment within the pores of the lattice framework. Removing the waters from the pores results in collapse of the lattice.  $NiV_2O_6 \cdot 2H_2O$ ,  $R_1=0.030$ , has the same disorder and nonequivalent water features with Ni-O distances of 2.066(3) and 2.030(3) Å.

$[enH_2]_5[V_6B_{20}O_{50}H_8] \cdot 7H_2O$  crystallizes in monoclinic space group *C2/c*,  $Z=4$ , with the clusters on inversion centers. The cluster has a central  $V_6O_{18}$  band of six edge sharing square-pyramidal vanadyl ( $V^{+4}$ ) groups, capped top and bottom through the basal oxygen atoms by raft-like  $[B_{10}O_{16}H_4]^{-10}$  polyborate ligands, each terminated by four hydroxyl groups. O-H...O hydrogen bonds interconnect adjacent clusters through the hydroxyl H atoms into a porous three dimensional supramolecular array. The ethylenediammonium dications and water molecules (approximately  $1/3$  of the crystal volume) engage in extensive O-H...O and N-H...O hydrogen bonding with each other and the cluster filling the channels surrounding the clusters. Cluster bond lengths and angles are within normal values. Final  $R_1=0.048$ .

School of Chemistry

Academic Year 2001

Student .....

Advisor .....

Coadvisor .....

Coadvisor .....