

Thesis Title	New Crystal Structures of Cobalt-Diamine Derivatives Framework Materials Prepared by Solvothermal Technique	
Author	Mr. Sanchai Luachan	
Degree	Doctor of Philosophy (Materials Science)	
Thesis Advisory Committee	Asst. Prof. Dr. Apinpus Rujiwatra	Chairperson
	Assoc. Prof. Dr. Supon Ananta	Member
	Asst. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun	Member

ABSTRACT

Three new cobalt-diamine derivatives hybrid framework structures, including $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(4,4'\text{-bipy})_8](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{SO}_4$ and $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2)\text{Cl}_3]$, have been prepared by solvothermal technique and fully characterized by single crystal X-ray diffraction. The crystals of $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(4,4'\text{-bipy})_8](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ could be readily grown in water (hydrothermal), whereas those of $\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{SO}_4$ and $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2)\text{Cl}_3]$ could be obtained from the reactions in ethylene glycol (glycothermal) and butanol (butanothermal), respectively. The crystal structure of $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(4,4'\text{-bipy})_8](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ could be solved and refined in orthorhombic $C2$, $a = 17.9884(14) \text{ \AA}$, $b = 11.4661(9) \text{ \AA}$, $c = 24.5480(12) \text{ \AA}$, $V = 5063.2(6) \text{ \AA}^3$ and $Z = 2$, and those of $\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{SO}_4$ and

[Co(C₁₀H₂₁N₂)Cl₃] in trigonal $P6_5$, $a = 11.4288(8) \text{ \AA}$, $b = 11.4288(8) \text{ \AA}$, $c = 20.8978(15) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2363.9(3) \text{ \AA}^3$ and $Z = 6$, and monoclinic $P2_1/c$, $a = 6.1704(9) \text{ \AA}$, $b = 12.2703(18) \text{ \AA}$, $c = 9.0943(14) \text{ \AA}$, $\beta = 105.253(2)^\circ$, $V = 664.30(17) \text{ \AA}^3$ and $Z = 2$, respectively. The analysis of these hybrid structures has revealed the hierarchical arrangement of the basic inorganic and organic building units, as well as the critical role of the organodiamines in directing the organization of the hybrid framework *via* various inorganic-organic interfacial interactions, including weak hydrogen bonds in particular. Dependence of magnetic and thermal properties of these newly synthesized materials on their atomic structures could be also deduced based on the framework architectures and interatomic interactions.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ โครงสร้างผลึกใหม่ของวัสดุโครงข่ายโคบอลต์-อนุพันธ์

ไดเอมีนที่เตรียมด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล

ผู้เขียน

นายสรศักดิ์ เหลือจันทร์

ปริญญา

วิทยาศาสตร์คุษุภัณฑ์ (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. อภินิษฐ์ รุจิวัตร

ประธานกรรมการ

รศ.ดร. สุพล อนันตา

กรรมการ

ผศ.ดร. รัตติกร ยี่มนิรันถ

กรรมการ

บทคัดย่อ

ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล ได้มีการเตรียมผลึกชนิดใหม่ของวัสดุโครงข่ายโคบอลต์กับสารอนุพันธ์ไดเอมีนขึ้นทั้งหมด 3 โครงสร้าง ประกอบด้วย $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(4,4'\text{-bipy})_8](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{SO}_4$ และ $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2)\text{Cl}_3]$ โดยได้มีการศึกษารายละเอียดของโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกเดี่ยว ทั้งนี้ผลึกของโครงสร้าง $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(4,4'\text{-bipy})_8](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ ถูกปลูกในน้ำ (ปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล) ส่วนผลึกของโครงสร้าง $(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ และ $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2)\text{Cl}_3]$ นั้นเกิดจากปฏิกิริยาในเอทิลีนไกลคอล (ปฏิกิริยาไกลโคเทอร์มอล) และ บิวทานอล (ปฏิกิริยาบิวทาโนเทอร์มอล) ตามลำดับ จากการวิเคราะห์และขัดเกลาลำโครงสร้าง พบว่าโครงสร้างผลึกของ $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(4,4'\text{-bipy})_8](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ มีระบบผลึกเป็นแบบอโรธโรมบิก หมู่ปริภูมิ C_2 และมีพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ ดังนี้ $a =$

$17.9884(14) \text{ \AA}$, $b = 11.4661(9) \text{ \AA}$, $c = 24.5480(12) \text{ \AA}$, $V = 5063.2(6) \text{ \AA}^3$ และ $Z = 2$
 ส่วนโครงสร้างผลึก $(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ มีระบบผลึกเป็นแบบไตรโกนอด หมู่ปริภูมิ
 $P6_5$, $a = 11.4288(8) \text{ \AA}$, $b = 11.4288(8) \text{ \AA}$, $c = 20.8978(15) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2363.9(3)$
 \AA^3 และ $Z = 6$ ในขณะที่ $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2)\text{Cl}_3]$ มีโครงสร้างผลึกในระบบโมโนคลินิก หมู่ปริภูมิ
 $P2_1/c$, $a = 6.1704(9) \text{ \AA}$, $b = 12.2703(18) \text{ \AA}$, $c = 9.0943(14) \text{ \AA}$, $\beta = 105.253(2)^\circ$, $V =$
 $664.30(17) \text{ \AA}^3$ และ $Z = 2$ การวิเคราะห์โครงสร้างแบบไฮบริดทั้งสามโครงสร้างดังกล่าว ได้
 แสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงอย่างเป็นลำดับชั้นของหน่วยสร้าง โครงสร้างพื้นฐานอนินทรีย์ และ
 หน่วยโครงสร้างพื้นฐานอินทรีย์ โดยพบว่าอแกโนโคโคออร์ดิเนชันมีบทบาทสำคัญต่อการกำหนด
 โครงสร้างของโครงข่ายไฮบริดที่เกิดขึ้น ผ่านอันตรกิริยาชนิดต่างๆ ที่เกิดระหว่างหน่วยอนินทรีย์
 และโมเลกุลอินทรีย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน นอกจากนี้แล้วยังพบ
 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางความร้อนและสมบัติทางแม่เหล็กกับสถาปัตยกรรมของโครงสร้าง
 ที่เกิดขึ้น และอันตรกิริยาที่ปรากฏในโครงสร้างเหล่านี้อีกด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved