Thesis Title Aromatic Organodiamine Templating Function on the Synthesis of New Metal-organic Compounds

Author Mr. Yothin Chimupala

Degree Master of Science (Chemistry)

Thesis Advisor Associate Professor Dr. Apinpus Rujiwatra

ABSTRACT

Two crystal structures comprising of 3*d* metal and 1,10-phenanthroline which is the aromatic organodiamine, namely Tris(aqua-1O, 2O, 3O)-di-oxido-tris(1,10-phenanthroline-12N,N, 22N,N, 32N,N) bis(sulfato-1O,3O)-triangulo-tri-oxido-trivanadium, $[V_2^{V}V^{IV}O_5(C_{12}H_8N_2)_3(SO_4)_2(H_2O)_3]\cdot 6H_2O$ **(1),** and *cis*-diaqua-bis(1,10-phenanthroline-κ_2N,N′)nickel(II)nitrate, $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)_2]\cdot 2(NO_3)$ **(2),** have been synthesized by diffusion technique. The crystal structures of **(1)** and **(2)** are fully characterized by single crystal X-ray diffraction: **(1)** $P2_1/c$, a = 20.5448(11) Å, b = 11.7647(9) Å, c = 18.1871(9) Å, β = 92.64(0)°, V = 4391.22 (93) Å^3, Z =4; **(2)** $P2_1/c$, a = 19.032(1) Å, b=47.979(3) Å, c = 17.596(1) Å, β = 116.066(4)°, V = 14,433.3(14) Å^3, Z = 24. The crystal structures of both **(1)** and **(2)** are described and discussed based on the presence of a large number of hydrogen bonding interactions and also the π-π interactions. The templating function of 1,10-phenanthroline is clearly illustrated *via* the common chelating mode of ligation with two different metal-to-ligand ratios of 1:1 and 1:2 in **(1)** and **(2)**, respectively. This results in the common

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

zero-dimensionality structure of the structural building motifs, as can be expected even in prior to the synthesis. The significance in **(1)** is the presence of the linear vanadium oxide core structure which is the only one example reported thus far, when the outstanding feature revealed in **(2)** is the competitive templating function between the 1,10-phenanthroline and the nitrate anion. In addition to the routine analysis of hydrogen bonding interactions, the topological study has been conducted based on graph theory.

In addition to the single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy equipped with an energy dispersive X-ray, Fourier transform infrared spectroscopy, cyclic voltammetry, thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis and UV-Vis spectroscopy have been employed in the study, and the results and discussion of the observed phenomena are included.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ฟังก์ชันการเป็นแม่แบบของอะโรมาติกออร์กาโนไดเอมีนที่มีต่อการสังเคราะห์สารประกอบโลหะ-อินทรีย์ชนิดใหม่

ผู้เขียน นายโยธิน ฉิมอุปละ

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.อภินภัส รุจิวัตร์

บทคัดย่อ

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้มีการรายงานถึงการเตรียมและการศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดของโครงสร้างผลึกใหม่จำนวนสองโครงสร้างในระบบที่ประกอบด้วยโลหะทรานสิชั้นแถวที่หนึ่งกับลิแกนด์กลุ่มอะโรมาติกออร์กาโนไดเอมีนคือ 1,10-ฟีแนนโทรลีนคือ ทริส(เอควา-1O, 2O, 3O)-ได-ออกซิโด-ทริส(1,10-ฟีแนนโทรลิน-12N,N, 22N,N, 32N,N)บิส(ซัลเฟโต-1O,3O)-ไตรแองกูโล-ไตร-ออกซิโด-ไตรวาเนเดียม; $[V_2^{V}V^{IV}O_5(C_{12}H_8N_2)_3(SO_4)_2(H_2O)_3]\cdot 6H_2O$ **(1)** และ ซิส-ไดเอควา-บิส(1,10-ฟีแนนโทรลีน-κ_2N,N′)นิเกล(II)ไนเทรต; $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)_2]\cdot 2(NO_3)$ **(2)** ซึ่งถูกเตรียมด้วยเทคนิคการแพร่ผ่านและศึกษารายละเอียดโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกเดี่ยว โดยพบว่าโครงสร้างผลึก **(1)** มีหมู่ปริภูมิเป็น $P2_1/c$ และมีพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ดังนี้ a = 20.5448(11) Å, b = 11.7647(9) Å, c = 18.1871 (9) Å, β = 92.64(0)°, V = 4391.22 (93) Å^3, Z =4 ส่วนโครงสร้างผลึก **(2)** มีหมู่ปริภูมิ $P2_1/c$ และมีพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ ดังนี้ a = 19.032(1) Å, b=47.979(3) Å, c = 17.596(1) Å, β = 116.066(4)°, V = 14,433.3(14) Å^3, Z = 24

โดยในทั้งสองโครงสร้างผลึก 1,10-ฟีแนนโทรลีนทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ที่โคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลางแบบกล้ามปู ในอัตราส่วนของโลหะต่อลิแกนด์เป็น1:1 และ 1:2 ในโครงสร้าง **(1)** และ **(2)** ซึ่งส่งผลให้รูปแบบการเกิดพันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนในระบบอะโรมาติกของโครงสร้างทั้งสองต่างกัน ทั้งนี้ในภาพรวมทั้งสองโครงสร้างแสดงมิติของโครงสร้างแบบ 0-D เหมือนกัน ตามที่คาดหมายไว้สำหรับการกำหนดโครงสร้างของ 1,10-ฟีแนน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

โทรลีน ลักษณะเด่นของโครงสร้างที่ **(1)** คือการมีโครงสร้างแกนแบบเส้นตรงของวานาเดียมออกไซด์ ซึ่งมีปรากฏตัวอย่างเพียงโครงสร้างเดียวเท่านั้น ส่วนในโครงสร้าง **(2)** มีอัตลักษณ์ที่โดดเด่นในการแสดงสมบัติการกำหนดโครงสร้างของไนเตรต ที่มีประจุและรูปร่างโมเลกุลต่างจากไอออนลบที่ทำหน้าที่กำหนดโครงสร้างอื่นๆ ที่คล้ายคลึงกัน ที่เคยมีการรายงานมาก่อน ส่วนในโครงสร้าง **(2)** ซึ่งเป็นตัวอย่างแสดงการแข่งขันอิทธิพลการกำหนดโครงสร้างระหว่าง 1,10-ฟีแนนโทรลินและไนเตรต ฟังก์ชันในการศึกษาแบบแผนโครงข่ายของพันธะไฮโดรเจน ได้มีการประยุกต์ใช้แนวคิดของทฤษฎีกราฟทางคณิตศาสตร์เพื่อการวิเคราะห์ด้วย นอกจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกเดี่ยวแล้ว ยังได้มีการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบผง เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายอิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับหน่วยวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีแบบฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรด เทคนิคไซคลิกโวลแทม เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรีและเทคนิคแคลอรีเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีแบบรังสียูวี-วิสิเบิล เพื่อศึกษาและอภิปรายผลการทดลองอีกด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved