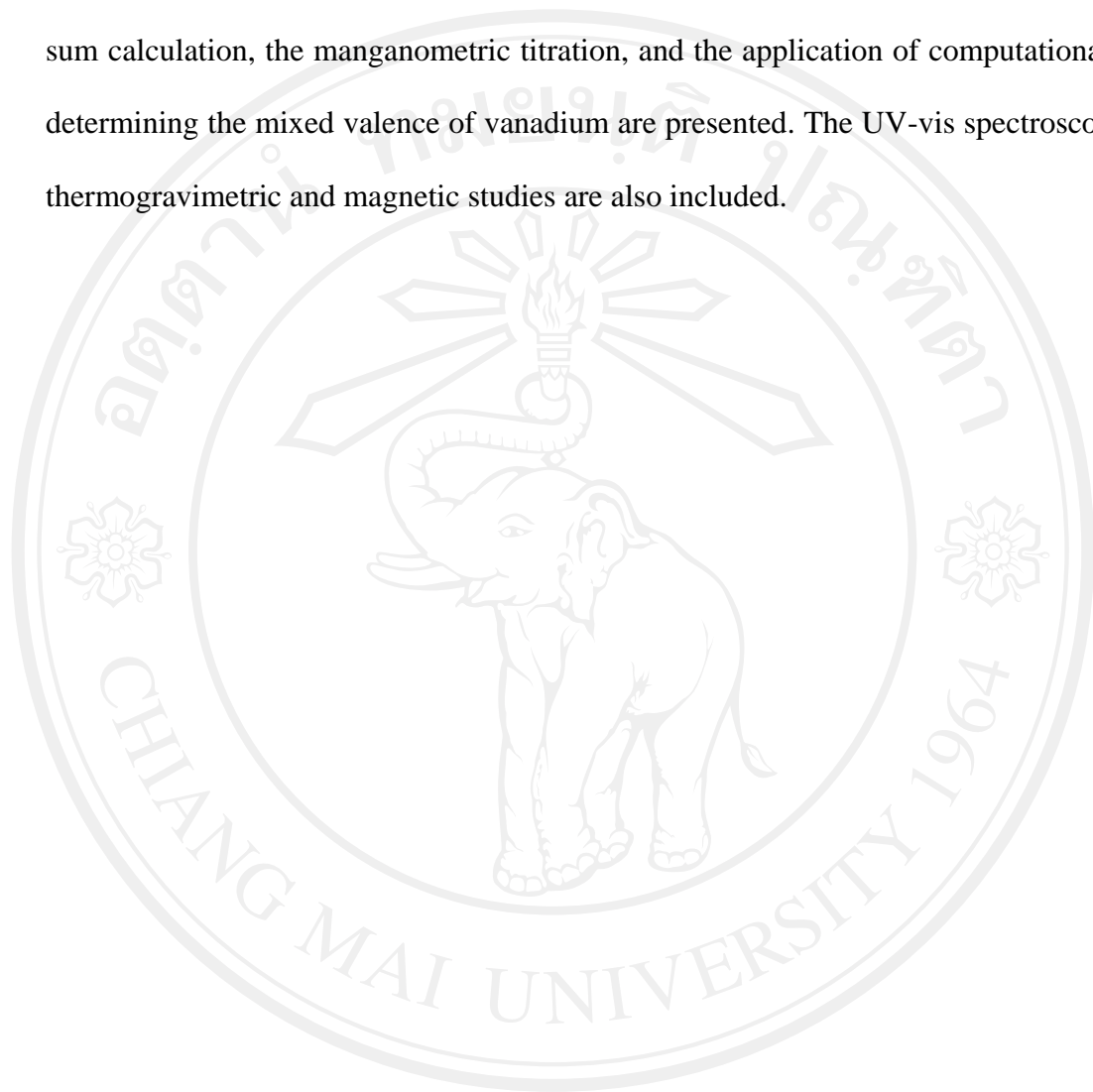


<b>Thesis Title</b>	Crystal Growth and Structural Characterization of New Nickel- vanadate- Organodiamine Hybrid Frameworks
<b>Author</b>	Miss Wasinee Phonsri
<b>Degree</b>	Master of Science (Chemistry)
<b>Thesis Advisor</b>	Associate Professor Dr. Apinpus Rujiwatra

### ABSTRACT

Three new analogous crystal structures of nickel-polyoxovanadates,  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{X}][\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NH}_4)_3$  where  $\text{X} = \text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$  and  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{X}][\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]_3(\text{NH}_4)_3$  where  $\text{X} = \text{I}^-$  have been grown and fully characterized. The structures of  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{Cl}][\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NH}_4)_3$  and  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{Br}][\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NH}_4)_3$  crystallize in the same monoclinic  $C2/c$  (No. 15) space group. The structures of  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{I}][\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]_3(\text{NH}_4)_3$  on the other hand can be solved and refined in monoclinic  $C2/m$  (No. 12) space group. The structures can be described as the stacking of two-dimensional layers with the interlayer gallery occupied by  $\text{NH}_4^+$  cations, which built up of  $\{\text{V}_{16}^{\text{IV}}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_{42}\text{X}\}^{-11}$ ,  $\{\text{Ni}(\mu_2\text{-O})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\}^{2+}$  and  $\{\text{Ni}(\mu_2\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2+}$  structural motifs, in case of  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{X}][\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NH}_4)_3$  where  $\text{X} = \text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$  while for  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{X}][\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]_3(\text{NH}_4)_3$  where  $\text{X} = \text{I}^-$ , the structure constructs from only  $\{\text{V}_{16}^{\text{IV}}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_{42}\text{X}\}^{-11}$  and  $\{\text{Ni}(\mu_2\text{-O})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\}^{2+}$ . Large numbers of hydrogen bonding interactions of both moderate and weak types can be identified, and apparently play an important role in regulating the order in the structures. Important structural features

and the influences of different encapsulated halides on the crystal structures are reported and discussed. The results of various approaches, including the bond valence sum calculation, the manganometric titration, and the application of computational in determining the mixed valence of vanadium are presented. The UV-vis spectroscopic, thermogravimetric and magnetic studies are also included.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การปลูกผลึกและการหาลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างของโครงข่าย ลูกผสมชนิดใหม่ของนิกเกิล-วานาเดต-อ็อกไทไฮดรอกไซด์
ผู้เขียน	นางสาววาสนี พลศรี
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ รุจิวัตร

### บทคัดย่อ

ผลึกในกลุ่มสารนิกเกิล-พอลิออกโซวานาเดตที่มีโครงสร้างใหม่ที่คล้ายคลึงกันทั้งสามตัว  
อันได้แก่  $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$  เมื่อ X คือ  $Cl^-$  และ  $Br^-$  และ  
 $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3(NH_4)_3$  เมื่อ X คือ  $I^-$  ได้ถูกเตรียมขึ้นและได้รับการวิเคราะห์  
โครงสร้างอย่างละเอียดโดยพบว่าผลึกของสารประกอบ  $[V_{18}O_{42}Cl][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4]$   
 $(NH_4)_3$  และ  $[V_{18}O_{42}Br][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$  จัดอยู่ในระบบเดียวกัน คือ  
ระบบโมโนคลินิกในหมู่ปริภูมิ  $C2/c$  ลำดับที่ 15 ในขณะที่โครงสร้างผลึกของ  
 $[V_{18}O_{42}I][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3(NH_4)_3$  จัดอยู่ในระบบเดียวกันคือ โมโนคลินิก แต่หมู่ปริภูมิ  $C2/m$   
ลำดับที่ 12 โดยโครงสร้างของสารประกอบดังกล่าวทั้งสามตัวมีลักษณะเป็นชั้นเรียงต่อกันใน  
สองมิติโดยมีประจุบวกของ  $NH_4^+$  อยู่ระหว่างชั้น ซึ่งในกรณีของ  $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3$   
 $[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$  เมื่อ X คือ  $Cl^-$  และ  $Br^-$  พบว่า ชั้นในสองมิติดังกล่าวนั้นเกิดขึ้นจาก  
องค์ประกอบของหมู่  $\{V^{IV}_{16}V^V_2O_{42}X\}^{-11}$ ,  $\{Ni(\mu_2-O)_2(C_2H_8N_2)_2\}^{2+}$  และ  
 $\{Ni(\mu_2-O)_2(H_2O)_4\}^{2+}$  ซึ่งแตกต่างจากในกรณีของ  $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3(NH_4)_3$  เมื่อ X  
คือ  $I^-$  ที่โครงสร้างประกอบขึ้นจากหน่วย  $\{V^{IV}_{16}V^V_2O_{42}X\}^{-11}$  และ  $\{Ni(\mu_2-O)_2(C_2H_8N_2)_2\}^{2+}$   
เท่านั้น โดยภายในโครงสร้างของสารประกอบทั้งสามตัวนี้พบว่ามีอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจน  
ทั้งในแบบปานกลาง และแบบอ่อนเป็นจำนวนมากซึ่งพบว่าอันตรกิริยาดังกล่าว มีส่วนสำคัญเป็น  
อย่างยิ่งต่อการกำหนดรูปแบบการจัดเรียงตัวของหน่วยสร้างต่างๆภายในโครงสร้าง นอกจากนี้ยัง

ได้มีการรายงานผลและอภิปรายถึงลักษณะเด่นทางโครงสร้างและอิทธิพลของหน่วยเซลล์ที่แตกต่างกันที่มีต่อโครงสร้าง อนึ่งได้มีการแสดงผลการศึกษาการหาสถานะออกซิเดชันของโลหะวานเนเดียมด้วยวิธีการอันแตกต่างกันหลายวิธี ได้แก่ การคำนวณผลรวมพันธะเวเลนซ์ การไทเทรตแบบแมงกานOMETริก และการประยุกต์ใช้ความรู้ทางการคำนวณโดยวิธีทางคอมพิวเตอร์ นอกจากนี้ยังได้มีการกล่าวรวมถึงผลการศึกษา การดูดกลืนในช่วงรังสียูวี-วิสิเบิล และสมบัติทางความร้อนและแม่เหล็ก



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved