

<b>Thesis Title</b>	Template Function of Dicarboxylate and Organodiamine on Engineering of New Metal-Organic Structures
<b>Author</b>	Mr. Saranphong Yimklan
<b>Degree</b>	Master of Science (Chemistry)
<b>Thesis Advisor</b>	Associate Professor Dr. Apinpus Rujiwatra

### Abstract

The competing template functions of dicarboxylate, malonate and/or succinate, and organodiamine, 4,4'-bipyridyl (bipy), have been illustrated in three pre-designed metal-organic structures, *i.e.*  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_{0.5}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  (**1**),  $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  (**2**) and  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2]_{0.5}$  (**3**), derived by the microwave assisted hydrothermal technique. The detailed characterization and analysis of the crystal structures of the three compounds are reported and discussed: (**1**)  $P2_1/n$ ,  $a = 7.092 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.618 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.391 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.49^\circ$ ,  $V = 975.5 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; (**2**)  $P2_1/n$ ,  $a = 6.9763(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 28.4190(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7606(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.229(7)^\circ$ ,  $V = 1538.26(19) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; (**3**)  $Pnmm$ ,  $a = 8.7924(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.0001(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.3731(13) \text{ \AA}$ ,  $V = 1300.0(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . The structures of (**1**) and (**2**) are built up from 2-D metal-malonate layers of nearly identical registry with the same type of metal and hydrogen bonding interactions nets, *i.e.*  $4^4$  and  $R_4^4(14)$ , respectively. The stacking of these layer in the third dimension is however different due to the difference in bipy ligand; the neutral bipy molecule in the bridging mode and therefore the 3-D coordinative structure in (**1**) and the monoprotonated  $\text{Hbipy}^+$  cationic pendent the 2-D structure in (**2**). When the succinate is employed, a total different structural

architecture is obtained in the case of **(3)**, of which both the succinate and the bipy coordinate to the metal and act as the bridging ligand. The dictatorship of the malonate in regulating the crystal structures over the bipy is accordingly conclusive, but this is not the case for the succinate, where the bipy can compete. The favor for 2-D layer registry is yet similar in every case for the studied system. The graph-set theory and reticular chemistry have been employed in the analysis of the networks for the metal centers and the hydrogen bonding interactions, and the results are reported.

The spectroscopic and thermogravimetric/differential scanning calorimetric analyses have been also included in some cases.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	ฟังก์ชันการเป็นแม่แบบของโคคาร์บอกซิเลตและออร์แกโนโคเอมีนใน
	วิศวกรรมของโครงสร้างโลหะ-สารอินทรีย์แบบใหม่
ผู้เขียน	นายศรัณพศ์ ยิ้มกลิ่น
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ รุจิวัตร

### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รายงานเกี่ยวกับฟังก์ชันการเป็นแม่แบบที่แข่งขันกันของสารประกอบโคคาร์บอกซิเลตสองชนิด คือ มาโลเนต และ/หรือ ซักซินเนต กับสารประกอบออร์แกโนโคเอมีน ได้แก่ 4,4'-ไบไพรีดีน ในการกำหนดโครงสร้างสารประกอบโลหะ-สารอินทรีย์ชนิดใหม่จำนวน 3 โครงสร้าง ได้แก่  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_{0.5}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  (1),  $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  (2) และ  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2]_{0.5}$  (3) ซึ่งเตรียมด้วยเทคนิคไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ทั้งนี้ ได้มีการอธิบายและอภิปรายการหาเอกลักษณ์และการวิเคราะห์เชิงรายละเอียดของสารประกอบทั้ง 3 โครงสร้าง โดยพบว่า โครงสร้างของสารประกอบ (1) มีหมู่ปริภูมิ  $P2_1/n$  และมีพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ ดังนี้  $a = 7.092 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.618 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.391 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.49^\circ$ ,  $V = 975.5 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  ส่วนโครงสร้างของสารประกอบ (2) มีหมู่ปริภูมิ  $P2_1/n$  และมีพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ ดังนี้  $a = 6.9763(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 28.4190(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7606(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.229(7)^\circ$ ,  $V = 1538.26(19) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  และ โครงสร้างของสารประกอบ (3) มีหมู่ปริภูมิ  $Pnmm$  และมีพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ ดังนี้  $a = 8.7924(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.0001(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.3731(13) \text{ \AA}$ ,  $V = 1300.0(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  โครงสร้าง (1) และ โครงสร้าง (2) ถูกสร้างขึ้นจากชั้นสองมิติของโลหะ-มาโลเนต ในรูปแบบที่เกือบเหมือนกัน คือมีชนิดของโครงข่ายโลหะ และรูปแบบโครงข่ายพันธะไฮโดรเจน

ที่เหมือนกัน คือ  $4^4$  และ  $R_4^4(14)$  ตามลำดับ แต่ว่าการเรียงซ้อนกันของชั้นเหล่านี้ในมิติที่สามนั้นแตกต่างกันออกไป เนื่องมาจากรูปแบบการโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลางของไบพิริดินที่ต่างกัน กล่าวคือ โมเลกุลไบพิริดินที่เป็นกลางจะโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลางสองอะตอมที่อยู่ข้างเคียงกันในลักษณะที่เป็นสะพานเชื่อมทำให้เกิดโครงสร้างโคออร์ดิเนตแบบสามมิติในโครงสร้าง (1) ส่วนโครงสร้าง (2) นั้น โมเลกุลของไบพิริดินถูกโปรโตเนตเกิดเป็นไอออนบวกซึ่งทำให้ความสามารถในการเป็นสะพานเชื่อมระหว่างโลหะสองอะตอมหายไป แต่โคออร์ดิเนตโลหะเพียงอะตอมเดียวในลักษณะที่เป็นส่วนที่แขวนติดกับชั้นโครงสร้างสองมิติในโครงสร้าง (2) ส่วนกรณีของซัคซิเนตนั้นพบว่าทำให้เกิดสถาปัตยกรรมเชิงโครงสร้างที่แตกต่างกันโดยสิ้นเชิง กล่าวคือ ในกรณีของโครงสร้าง (3) ซึ่งทั้งซัคซิเนตถูกใช้ร่วมกับไบพิริดิน พบว่าโมเลกุลทั้งสอง ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์สะพานเชื่อมเหมือนกัน โดยสรุปได้ว่าอำนาจในการควบคุมของโครงสร้างโคออร์ดิเนตของมาโลเนตเหนือกว่าของไบพิริดิน ซึ่งต่างจากกรณีของซัคซิเนตที่ไบพิริดินสามารถแข่งขัน อย่างไรก็ตาม การปรากฏของหน่วยย่อยโครงสร้างที่เป็นชั้นในสองมิติยังคงชัดเจนเหมือนกันในทุกๆระบบที่ทำการศึกษา นอกจากนี้แล้วทฤษฎีกราฟ-เซต และเคมีเรติคิวลาซังได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์เครือข่ายของโลหะอะตอมกลางและรูปแบบโครงข่ายพันธะไฮโดรเจน ส่วน การวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโคปีและ การวิเคราะห์ทางเทอร์โมกราวิเมตรี/ ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรีนั้น ได้มีการศึกษาในบางกรณีเป็นการเพิ่มเติม