

Thesis Title	Influences of Supramolecular Interactions on Structures and Properties of Newly Synthesized Transition Metal Complexes Containing Polycarboxylate/Amino Acid Ligands	
Author	Miss Weerinradah Tapala	
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
Thesis Advisory Committee	Assoc. Prof. Dr. Apinpus Rujiwatra	Advisor
	Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Mookda Pattarawarapan	Co-advisor

ABSTRACT

In the study of the influences of supramolecular interactions namely hydrogen bonding, aromatic–aromatic (π – π stacking) and aliphatic–aromatic (aliphatic–CH/ π) interactions on the crystal structures, and properties of new metal–organic materials, a new polymorph of 1,3,5–triazine–2,4,6–triaminehexaacetic acid ($C_{15}H_{18}O_{12}N_6$) and five new metal–organic materials including $[Ni_3(C_9H_{11}NO_3)_6(OCH_3)] \cdot 4CH_3OH$, $[Co(C_9H_{10}NO_3)(C_6H_4NO_2)(H_2O)_2]$, $[Ni(C_9H_{10}NO_3)(C_6H_4NO_2)(H_2O)_2]$, $(C_6H_{11}N_2)_2-[Zn_3(C_8H_4O_4)_3Cl_2]$ and $(C_8H_{15}N_2)_2[Zn_3(C_8H_4O_4)_3Cl_2]$, were synthesized by vapor diffusion, microwave–assisted hydrothermal and ionothermal techniques. The crystal structures were characterized by single crystal X–ray diffraction, FT–IR, Raman, UV–Vis and photoluminescent spectroscopies, and thermogravimetry.

According to the crystal structure analyses, the influences of different types of supramolecular interactions on structural architectures and supramolecular assemblies are illustrated. While the hydrogen bonding of O–H...O and O–H...N and weak π – π interactions account for the formation of a new polymorph of 1,3,5-triazine–2,4,6-triaminehexaacetic acid, the strong O–H...O and N–H...O interactions in synergy with the weak C–H...O interactions direct the structure and assembly of $[\text{Ni}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3)_6(\text{OCH}_3)] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$. In the structure of $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, there present only the O–H...O hydrogen bonding interactions. The very weak interactions namely the C–H...O and aliphatic–CH/ π interactions, can manifest their influences significantly in the absence of the other stronger interactions, as found in $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Cl}_2]$ and $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Cl}_2]$, respectively. The presence or absence of these interactions, and therefore the manifestation of their influences depends on various variables including the synthetic techniques and conditions. Detailed description on the crystal structures and a discussion on the effects of synthesis parameters on the derived structures, the templating function of the employed organic molecules, and the structure–properties relationship of these compounds are presented in four chapters; **Chapter 2** $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_6$, **Chapter 3** $[\text{Ni}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3)_6(\text{OCH}_3)] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, **Chapter 4** $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, and **Chapter 5** $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Cl}_2]$ and $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Cl}_2]$.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

อิทธิพลของอันตรกิริยาซูปราโมเลกุลที่มีต่อโครงสร้าง และ
สมบัติของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันที่สังเคราะห์
ใหม่ที่มีลิแกนด์พอลิคาร์บอกซิเลต/กรดอะมิโน

ผู้เขียน

นางสาววิรินทร์ดา ทะปะละ

ปริญญา

วิทยาศาสตร์ดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. อภินันท์ รุจิวัตร

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

ผศ. ดร. วินิตา บุญโยดม

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผศ. ดร. มุกดา ภัทราราวพันธ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ในการศึกษาอิทธิพลของอันตรกิริยาซูปราโมเลกุล ได้แก่ พันธะไฮโดรเจน อันตรกิริยาอะโรมาติก (การซ้อนทับไพ-ไพ) และอันตรกิริยาอะลิฟาติก-อะโรมาติก (อะลิฟาติก-ไพ) ที่มีต่อโครงสร้างผลึก และสมบัติของวัสดุโลหะ-อินทรีย์ชนิดใหม่ ในงานวิทยานิพนธ์นี้ได้ทำการเตรียมโครงสร้างพอลิสถฐานชนิดใหม่ของ 1,3,5-triazine-2,4,6-triaminehexaacetic acid ($C_{15}H_{18}O_{12}N_6$) และ โครงสร้างใหม่ของวัสดุโลหะ-อินทรีย์จำนวนห้าโครงสร้าง ได้แก่ $[Ni_3(C_9H_{11}NO_3)_6(OCH_3)] \cdot 4CH_3OH$, $[Co(C_9H_{10}NO_3)(C_6H_4NO_2)(H_2O)_2]$, $[Ni(C_9H_{10}NO_3)(C_6H_4NO_2)(H_2O)_2]$, $(C_6H_{11}N_2)_2[Zn_3(C_8H_4O_4)_3Cl_2]$ และ $(C_8H_{15}N_2)_2[Zn_3(C_8H_4O_4)_3Cl_2]$ ด้วยเทคนิคการแพร่ของไอ เทคนิคไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล และเทคนิคอโนเทอร์มอล ทั้งนี้โครงสร้างและสมบัติของสารที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกเดี่ยว ฟลูออโรสเปกโตรสโคปี อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี รามานสเปกโตรสโคปี อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโตรสโคปี โฟโตลูมินิสเซนส์สเปกโตรสโคปี และเทอร์โมแกราวิเมตรี

การศึกษาโครงสร้างผลึกได้แสดงถึงอิทธิพลของชนิดอันตรกิริยาซูปราโมเลกุลชนิดต่างๆ ที่มีต่อสถาปัตยกรรมทางโครงสร้างและแอสเซมบลีของซูปราโมเลกุล โดยพันธะไฮโดรเจนชนิด $O-H \cdots O$ และ $O-H \cdots N$ และอันตรกิริยาไพ-ไพอย่างอ่อนเป็นเหตุให้เกิดโครงสร้างพอลิสถฐานชนิดใหม่ของ 1,3,5-triazine-2,4,6-triaminehexaacetic acid ในขณะที่การทำงานร่วมกันของอันตรกิริยาที่แข็งแรงชนิด $O-H \cdots O$ และชนิด $N-H \cdots O$ และอันตรกิริยาที่อ่อนชนิด $C-H \cdots O$ ยังผล

โดยตรงต่อโครงสร้างและแอสเซมบลีของ $[\text{Ni}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3)_6(\text{OCH}_3)] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ ส่วนโครงสร้างของ $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ และ $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ พบเพียงอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนชนิด $\text{O} \cdots \text{O}$ ในกรณีของอันตรกิริยาที่อ่อนมากๆ ซึ่งได้แก่อันตรกิริยาชนิด $\text{C} \cdots \text{O}$ และอันตรกิริยาอะลิฟาติก-ไพ ที่พบใน $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Cl}_2]$ และ $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Cl}_2]$ ตามลำดับนั้น จะเป็นที่ประจักษ์ถึงอิทธิพลได้ก็ต่อเมื่อในโครงสร้างไม่ปรากฏอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกว่าชนิดอื่นๆ การมีอยู่หรือการหายไปของอันตรกิริยา รวมทั้งการแสดงออกของอิทธิพลของอันตรกิริยาเหล่านี้ขึ้นกับตัวแปรที่หลากหลาย เช่น เทคนิคและสถานะในการสังเคราะห์ เป็นต้น ทั้งนี้การอธิบายโครงสร้างผลึกในรายละเอียด และการอภิปรายผลของตัวแปรต่างๆ ในการสังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างและแอสเซมบลี บทบาทของโมเลกุลของสารอินทรีย์ และความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของสารประกอบทั้งหมด สามารถแบ่งนำเสนอเป็นสี่บท ได้แก่ $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_6$ ในบทที่ 2 $[\text{Ni}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3)_6(\text{OCH}_3)] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ ในบทที่ 3 $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ และ $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ในบทที่ 4 และ $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Cl}_2]$ และ $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Cl}_2]$ ในบทที่ 5