

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E47366

CRYSTAL GROWTH AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NEW
NICKEL-VANADATE-ORGANODIAMINE HYBRID FRAMEWORKS

WANIDEE PRONGSI

MASTER OF SCIENCE

IN CHEMISTRY

THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY

AUGUST 2010

600254934

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E47366

**CRYSTAL GROWTH AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NEW
NICKEL-VANADATE-ORGANODIAMINE HYBRID FRAMEWORKS**



WASINEE PHONSRI

**A THESIS SUBMITTED TO THE GRADUATE SCHOOL IN
PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY**

**THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
AUGUST 2010**

**CRYSTAL GROWTH AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF
NEW NICKEL-VANADATE-ORGANODIAMINE HYBRID FRAMEWORKS**

WASINEE PHONSRI

THIS THESIS HAS BEEN APPROVED
TO BE A PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

EXAMINING COMMITTEE

Sanchai Luachan CHAIRPERSON
Dr. Sanchai Luachan

Apinpus Rujiwatra MEMBER
Associate Professor Dr. Apinpus Rujiwatra

Pt. Piyarat MEMBER
Assistant Professor Dr. Piyarat Nimmanpipug

THESIS ADVISOR

Apinpus Rujiwatra
Associate Professor Dr. Apinpus Rujiwatra

11 August 2010

© Copyright by Chiang Mai University

ACKNOWLEDGEMENT

First of all, I would like to express my appreciations to Assoc. Prof. Dr. Apinpus Rujiwatra, my supervisor, for the inspirations and valuable guidance in every paces of my university life. My gratefulness is especially donated to her endurances in training a stubborn student like me.

Dr. Tim Prior should also be required for single crystal X-ray data collections and every valuable suggestion in crystallography. I also would like to reveal my acknowledgements to the Development and Promotion of Science and Technologies Talents Projects (DPST), and the Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC) for postgraduate scholarship and research financial supports. In addition, Thailand Research Fund (TRF) is also recognized.

My appreciations also cover every member of Inorganic Materials Research Unit (IMR Unit) for every days and nights we have shared. I am very thankful to Chiang Mai University for almost four years of scientific facilities. A special thankfulness is also bestowed to everyone who influences me to be who I am and what I can be proud today, although their names are not listed here.

Wasinee Phonsri

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

ABSTRACT

E47366

Three new analogous crystal structures of nickel-polyoxovanadates, $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$ where $X = Cl^-$ and Br^- and $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3(NH_4)_3$ where $X = I^-$ have been grown and fully characterized. The structures of $[V_{18}O_{42}Cl][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$ and $[V_{18}O_{42}Br][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$ crystallize in the same monoclinic $C2/c$ (No. 15) space group. The structures of $[V_{18}O_{42}I][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3(NH_4)_3$ 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 NH_4^+ cations, which built up of $\{V^{IV}_{16}V^V_2O_{42}X\}^{-11}$, $\{Ni(\mu_2-O)_2(C_2H_8N_2)_2\}^{2+}$ and $\{Ni(\mu_2-O)_2(H_2O)_4\}^{2+}$ structural motifs, in case of $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$ where $X = Cl^-$ and Br^- while for $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3(NH_4)_3$ where $X = I^-$, the structure constructs from only $\{V^{IV}_{16}V^V_2O_{42}X\}^{-11}$ and $\{Ni(\mu_2-O)_2(C_2H_8N_2)_2\}^{2+}$. 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

E47366
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.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การปลูกผลึกและการหาลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างของโครงข่าย ลูกผสมชนิดใหม่ของนิกเกิล-วานาเดต-อ็อกไซด์เอมีน
ผู้เขียน	นางสาววาสนี พลศรี
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร. อภินิษฐ์ รุจิวัตร์

บทคัดย่อ

E47366

ผลึกในกลุ่มสารนิกเกิล-พอลิออกโซวานาเดตที่มีโครงสร้างใหม่ที่คล้ายคลึงกันทั้งสามตัวอันได้แก่ $[V_{18}O_{42}X][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$ 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^- ได้ถูกเตรียมขึ้นและได้รับการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดโดยพบว่าผลึกของสารประกอบ $[V_{18}O_{42}Cl][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3[Ni(H_2O)_4](NH_4)_3$ 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 $[V_{18}O_{42}I][Ni(C_2H_8N_2)_2]_3(NH_4)_3$ จัดอยู่ในระบบเดียวกันคือโมโนคลินิก แต่หมู่ปริภูมิ $C2/m$ ลำดับที่ 12 โดยโครงสร้างของสารประกอบดังกล่าวทั้งสามตัวมีลักษณะเป็นชั้นเรียงต่อกันในสองมิติโดยมีประจุบวกของ 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 ชั้นในสองมิติดังกล่าวนั้นเกิดขึ้นจากองค์ประกอบของหมู่ $\{V^{IV}_{16}V^V_2O_{42}X\}^{-11}$, $\{Ni(\mu_2-O)_2(C_2H_8N_2)_2\}^{2+}$ 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 โดยภายในโครงสร้างของสารประกอบทั้งสามตัวนี้พบว่ามีอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนทั้งในแบบปานกลาง และแบบอ่อนเป็นจำนวนมากซึ่งพบว่ามีอันตรกิริยาดังกล่าว มีส่วนสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อการกำหนดรูปแบบการจัดเรียงตัวของหน่วยสร้างต่างๆภายในโครงสร้าง นอกจากนี้ยัง

E47366

ได้มีการรายงานผลและอภิปรายถึงลักษณะเด่นทางโครงสร้างและอิทธิพลของหน่วยเซลล์ที่แตกต่างกันที่มีต่อโครงสร้าง อนึ่งได้มีการแสดงผลการศึกษาการหาสถานะออกซิเดชันของโลหะวานาเดียมด้วยวิธีการอันแตกต่างกันหลายวิธี ได้แก่ การคำนวณผลรวมพันธะเวเลนซ์ การไทเทรตแบบแมงกานOMETริก และการประยุกต์ใช้ความรู้ทางการคำนวณโดยวิธีทางคอมพิวเตอร์ นอกจากนี้ยังได้มีการกล่าวรวมถึงผลการศึกษา การดูดกลืนในช่วงรังสียูวี-วิสิเบิล และสมบัติทางความร้อนและแม่เหล็ก

TABLE OF CONTENTS

	Page
Acknowledgement	iii
Abstract (in English)	iv
Abstract (in Thai)	vi
List of tables	x
List of figures	xii
Abbreviations and symbols	xvi
CHAPTER 1 INTRODUCTION	1
1.1 Structural Chemistry of Polyoxovanadates	2
1.2 Magnetism of POV clusters	15
1.3 Determination of Degree of Valence Mixing in V ^{IV} /V ^V -POVs	17
CHAPTER 2 EXPERIMENTAL	23
2.1 Hydrothermal Crystal Growth of Nickel-Vanadate-Organodiamine Hybrid Frameworks (Ni-POVs)	23
2.2 Crystal Structures Determination	24
2.3 Study of Thermal Stability and Magnetic Properties	25
2.4 Study of Vanadium Valences	25

	Page
CHAPTER 3 RESULTS AND DISSCUSSION	27
3.1 Structural description of Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br	27
3.2 Structural description of Ni-POV-I	56
3.3 Determination of Valences for Vanadium	59
3.4 UV-Vis Spectroscopic and Thermogravimetric Analysis	64
3.5 Magnetic Properties of Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br	67
CHAPTER 4 CONCLUSION	70
REFERENCES	72
CURRICULUM VITAE	78

LIST OF TABLES

Table	Page
1.1 List of previously reported M–POVs, where M is the first row transition metals, and their roles in the reported POV structures	6
1.2 Bond valence sum for the $\{V_{18}O_{42}\}$ clusters	19
2.1 Synthetic conditions employed in the syntheses of Ni-POV-Cl, Ni-POV-Br and Ni-POV-I	24
3.1 Crystallographic data and structural refinement parameters for Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br	29
3.2 Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in the asymmetric unit of Ni-POV-Cl	31
3.3 Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in the asymmetric unit of Ni-POV-Br	33
3.4 Summarized vanadium-oxygen bond length in clusters for Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br	41
3.5 The criterion used to identify the strength types of hydrogen bond	41
3.6 List of hydrogen bonds in the structure of Ni-POV-Cl	42
3.7 List of hydrogen bonds in the structure of Ni-POV-Br	46

Table	Page
3.8 Spectral assignments for the FT-IR spectra of Ni-POV-Cl, Ni-POV-Br and Ni-POV-I	54
3.9 The element component from EDS data for Ni-POV-Cl	55
3.10 The element component from EDS data for Ni-POV-Br	55
3.11 Spectral assignments for the FT-IR spectrum of Ni-POV-I	57
3.12 The element component from EDS data for Ni-POV-I	58
3.13 Bond valence sum calculation of vanadium atoms in cluster with various R_0 parameters	60
3.14 Mulliken net atomic charges (a.u.) resulted from various methods for Ni-POV-Cl	62
3.15 Mulliken net atomic charges (a.u.) resulted from various methods for Ni-POV-Br	62
3.16 Mulliken net atomic charges (a.u.) resulted from various methods for Ni-POV-I	63
3.17 Characteristic physical data used to determine vanadium valencies for Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br.	64
3.18 UV-Vis absorption data for Ni-POV-Cl, Ni-POV-Br and Ni-POV-I in 1 mmol/dm ⁻³ of H ₂ SO ₄ solution	66
3.19 Weight losses data from thermogravimetric analysis	68

LIST OF FIGURES

Figures	Page
<p>1.1 Feasible coordination geometries manifested by vanadium of different valences in POVs; (a) regular tetrahedron, (b) square pyramid, (c) distorted trigonal bipyramid, (d) square bipyramid and (e) distorted octahedron</p>	3
<p>1.2 Schematic representations of different functions of the secondary metal-organic units</p>	4
<p>1.3 Number of M–POV structures reported during 1997-2007 in SciFinder, Science direct and American Chemical Society</p>	5
<p>1.4 Numbers of M–POV structures reported during 1997-2007 in SciFinder, Science direct and American Chemical Society, classified by dimensionalities of the M–POVs</p>	10
<p>1.5 An overview of high nuclearity POVs</p>	10
<p>1.6 Examples of V-O-V linkage in POV clusters resulting in different numbers of involving vanadium atoms in the clusters</p>	12
<p>1.7 (a) The anionic $\{\text{VO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)\}^-$ precursor and (b) the template function of the X^- anion</p>	13
<p>1.8 Depiction of the basic composition of $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ clusters</p>	14
<p>1.9 Depiction of the $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ cluster in (a) rhombicuboctahedron and (b) pseudorhombicuboctahedron</p>	14
<p>1.10 Temperature-dependence of $\chi_M T$ for various $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ clusters</p>	16

Figures	Page
<p>3.1 Asymmetric units represent local coordination environments of (a) Ni-POV-Cl and (b) Ni-POV-Br presenting with thermal ellipsoid probability of 70%. For clarity H atoms on H₂O, C₂H₈N₂ and NH₄⁺ have been omitted</p>	30
<p>3.2 Ball and stick representation of (a) {V₁₈O₄₂Cl} and (b) {V₁₈O₄₂Br} clusters</p>	35
<p>3.3 Ball and stick representation of determination of dimensionalities in compound clusters</p>	35
<p>3.4 Representation of (a) centroid atoms within four-member ring in cluster shells and (b) investigation of angle curve of clusters and labeled atoms relevant to angle curve.</p>	36
<p>3.5 The ball and stick representation of the connection of the [V₁₈O₄₂X] cluster in Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br forming 1D-chain through Ni groups along <i>a</i> axis.</p>	37
<p>3.6 The polyhedral representation of the connection of the 1D-chain in Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br producing 2D-layer through <i>trans</i>-Ni bridging groups along <i>c</i> axis. H atoms on H₂O, C₂H₈N₂ and NH₄⁺ have been omitted for clarity.</p>	38
<p>3.7 The ball and stick representation of the investigation of distance and undulating plane angle in 1D-chain of Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br, H₂O, C₂H₈N₂ and NH₄⁺ have been omitted for clarity.</p>	39

Figures	Page
3.8 The polyhedral representation of the stacking of undulating layers along <i>b</i> axis with NH_4^+ cations located in the interlayer gallery of Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br	40
3.9 Illustration of hydrogen bonding interaction in intralayer of Ni-POV-Cl	51
3.10 Illustration of hydrogen bonding interaction of ammonium ions in Ni-POV-Cl compounds	51
3.11 Illustration of hydrogen bonding interaction in interlayer of Ni-POV-Cl	52
3.12 Comparison of the powder X-ray diffraction patterns of Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br and simulation single crystal structures.	52
3.13 FT-IR spectra confirming the presence of the lattice ammonium cations, ethylenediamines and an absent of lattice water within the structures of Ni-POV-Cl and Ni-POV-Br.	53
3.14 Powder X-ray diffraction patterns of Ni-POV-I presenting some impurities in bulk sample	56
3.15 FT-IR spectra confirming the presence of the lattice ammonium cations, ethylenediamines and an absent of lattice water within the structures of Ni-POV-I	57
3.16 An example of an overlap range of the 16V^{IV} from BLYP method calculated atomic Mulliken charge of $16\text{V}^{\text{IV}}:2\text{V}^{\text{V}}$ appearing in the range of atomic Mulliken charge of V^{IV}	61
3.17 Illustration of UV-Vis spectra of (a) Ni-POV-Cl, (b) Ni-POV-Br and (c) Ni-POV-I mmol/dm ⁻³ of H ₂ SO ₄ solution in (a) C _{4v} , (b) D _{3h} fields and (c) energy diagram	65

Figure s	Page
3.18 Energy levels diagram of $3d$ orbitals for five-coordinate complexes of oxovanadium(IV) complexes	66
3.19 TGA curves showing the weight losses observed upon heating the ground crystals of (a) Ni-POV-Cl and (b) Ni-POV-Br.	67
3.20 Field dependent specific magnetization curves of the selected crystals of Ni-POV-Cl at 298 K.	68
3.21 Field dependent specific magnetization curves of the selected crystals of Ni-POV-Br at 298 K.	69

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

<i>i.e.</i>	that is
<i>e.g.</i>	for example
<i>etc.</i>	et cetera (and so on)
<i>ca.</i>	approximately
<i>et. al.</i>	and coworkers
<i>via</i>	through
1D	one-dimensional
2D	two-dimensional
3D	three-dimensional
#	symmetry operation
BV	bond valence
nm	nanometre
Å	angstrom
mL	millilitre
mA	milliampere
cm ⁻¹	wavenumber
μ _B	Bohr magneton
°	degree
°C	celcius degree
K	kelvin

ρ	density
hr	hour
%	percent
No.	number
NMR	nuclear magnetic resonance
DOI	digital object identifier
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
ed.	Edition
χ_M	Magnetic Susceptibility