

รหัสโครงการ : RMU4880031
ชื่อโครงการ : การเตรียมและหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างโครงข่ายออกไซด์ของโลหะทรานสิชันไฮบริดกับโมเลกุลอินทรีย์ที่เตรียมจากเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลประยุกต์
นักวิจัย : ผศ. ดร. อภินันท์ รุจิวัตร
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
E-mail address : apinpus@chiangmai.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 29 กรกฎาคม 2548 – 28 กรกฎาคม 2551

เนื่องจากข้อดีหลายประการของเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล เช่น ความง่ายในการเตรียมปฏิกิริยา ความไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และศักยภาพในการนำไปปรับใช้ร่วมกับเทคนิคอื่นๆ ทำให้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการเตรียม และสังเคราะห์ผลึกเดี่ยวของสารประกอบกลุ่มโครงข่ายออกไซด์ของโลหะทรานสิชันที่ไฮบริดกับโมเลกุลอินทรีย์ โลหะที่ทำการศึกษาคือโคบอลต์ และวาเนเดียม เนื่องจากความหลากหลายของเคมีโคออร์ดิเนชัน และสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบของธาตุทั้งสอง ส่วนโมเลกุลอินทรีย์ที่ใช้ในการวิจัย คือ สารประกอบไดเอมีน ทั้งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลสายโซ่ยาว และโมเลกุลไดเอมีนที่มีโครงสร้างที่แข็งเกร็ง คือ 4,4'-ไบไพรีดิน และ 1,4-ไดเอซาไบไซโคร[2.2.2]ออกเทน ทั้งนี้เพื่อศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างโมเลกุลอินทรีย์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก ซึ่งพบว่าข้อมูลของโครงสร้างโมเลกุลสามารถถูกส่งต่อไปยังโครงสร้างผลึก และดังนั้นควบคุมโครงสร้างผลึกได้ผ่านทางอันตรกิริยาประเภทต่างๆ ระหว่างโมเลกุลอินทรีย์และองค์ประกอบอนินทรีย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพันธะไฮโดรเจน ผลึกที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีขนาดเล็กและมีลักษณะเป็นผลึกแผ่น แต่ยังคงสามารถศึกษาโครงสร้างผลึกได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกเดี่ยว ทั้งโดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์แบบทั่วไป และแสงซินโครตรอน ซึ่งในโครงการนี้มีโครงสร้างผลึกใหม่ที่ได้รับการเตรียมขึ้นหลายโครงสร้าง เช่น $[V_4^{IV}O_{10}V_2^{V}O_4](C_6H_{14}N_2) \cdot H_2O$, $CoSO_4(C_2N_2H_{10})$ และ $[V_{10}O_{27}(OH)] \cdot 2(C_6N_2H_{14}) \cdot (C_6N_2H_{13}) \cdot (C_6N_2H_{12}) \cdot 2H_2O$ เป็นต้น โดยโครงสร้างหลังสุดนี้ถูกเตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาที่มีการใช้การแผ่รังสีไมโครเวฟ ร่วมกับเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลในการเตรียมผลึกเดี่ยว เป็นที่น่าสังเกตว่านี่เป็นครั้งแรกที่มีการประยุกต์ใช้ไมโครเวฟกับการเลี้ยงผลึกเดี่ยวอย่างแท้จริง นอกจากนี้สมบัติทางความร้อน และสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบใหม่ที่เตรียมได้ยังได้รับการศึกษา และอภิปรายในเชิงของความสัมพันธ์กับโครงสร้าง องค์ความรู้ใหม่ด้านวิศวกรรมโครงสร้างผลึกด้วยการใช้สารแม่แบบ และอิทธิพลของสภาวะไฮโดรเทอร์มอลที่มีต่อการเติบโตของผลึกสามารถที่จะนำไปใช้ในการออกแบบโครงสร้างสารประกอบอื่นๆในกลุ่มที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกันได้ นอกเหนือจากองค์ความรู้ใหม่ และผลงานวิจัยที่มีคุณภาพในระดับนานาชาติแล้ว โครงการวิจัยนี้ ยังช่วยในการเสริมความแข็งแกร่งให้แก่การศึกษาและวิจัยด้านเคมีสภาวะของแข็ง และผลึกศาสตร์ในประเทศ รวมไปถึงการเสริมสร้างการทำงานร่วมกันระหว่างกลุ่มวิจัยทั้งในและต่างประเทศ

คำหลัก : Modified hydrothermal synthesis, inorganic-organic hybrid, oxide framework, vanadium, cobalt

ABSTRACT

Project Code : RMU4880031
Project Title : Preparation and Structural Characterization of Organically Hybrid Transition Metal Oxide Frameworks Prepared By Modified Hydrothermal Technique
Investigator : Asst. Prof. Apinpus Rujiwatra, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University
E-mail address : apinpus@chiangmai.ac.th
Project Period : July 29, 2005 – July 28, 2008

Regarding numerous distinct virtues of the hydrothermal technique, *e.g.* handling facility, environmental benignity, and potential in combining with other techniques, the technique has been applied to the synthesis and single crystal growth of the transition metal oxide frameworks incorporated with organic molecules. The metals of interest were cobalt and vanadium due to their richness in coordination chemistry and versatility in catalytic and magnetic properties. The employed organic molecules were diaminoalkanes and more rigid 4,4'-bipyridine and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. This was to investigate the influences of the organic molecular structures on the framework architecture. It has been revealed that the molecular information can be conveyed to and hence regulate the hybrid framework registry *via* various inorganic-organic interactions particularly hydrogen bonds. Although nearly all of the obtained crystals were tiny and mostly twinned, the complete structural data could be characterized by single crystal X-ray diffraction using either laboratory X-ray source or synchrotron radiation. Numbers of new structures were synthesized and fully characterized, *e.g.* $[\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{10}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_4](\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})$ and $[\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})]\cdot 2(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14})\cdot (\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{13})\cdot (\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{12})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the latest of which were synthesized using a microwave assisted hydrothermal route. There was notably no prior report on the employment of the microwave heating in the growth of single crystals. The thermal and magnetic properties of the new structures were investigated and discussed in accordance with the structures. The established knowledge on the regulation of the frameworks using the organic template as well as the influences of the synthetic conditions on the crystal growth should be employed in further structural design and crystal growth of relevant structures. Besides the new knowledge and research works of international standard, this project should strengthen the fundamental study and research activities in solid state chemistry and crystallography in the country, as well as reinforce the cooperation with both national and international research groups sharing the common research interests.

Keywords : Modified hydrothermal synthesis, inorganic-organic hybrid, oxide framework, vanadium, cobalt