

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG 5280032

ชื่อโครงการ: การพัฒนาวัสดุโมเลกุลผสมระหว่างพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและนาโนคลัสเตอร์พอลิออกโซเมทาเลส

ชื่อนักวิจัย: ดร.เคสุเกะ ฟูคายะ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ

E-mail Address : Keisuke@nanotec.or.th

ระยะเวลาโครงการ: 15 มีนาคม 2552 – 15 มีนาคม 2553

พอลิออกโซเมทาเลส 2 ชนิดซึ่งรวมตัวกับอนุภาคอะนิลีนถูกแยกออกจากสารละลายเพื่อทำการศึกษา พอลิออกโซเมทาเลส ชนิดแรกเกิดจากปฏิกิริยาการรวมตัวของทั้งสแตนและทองแดง โดยมีอะนิลีนเป็นองค์ประกอบร่วมในสารละลายกรดฟอสฟอริกซึ่งจะรวมตัวกันแบบ Mono-substitute Keggin-type ในรูปของพอลิออกโซทั้งสโตฟอสเฟสแอนไอออน $[\text{PCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^-$ พอลิออกโซเมทาเลส ชนิดที่สองเกิดจากการสลายตัวของเฮปตะโมลิบเดสซึ่งเกิดจากการรวมตัวร่วมกันของ ทองแดง, กรดฟอสฟอริก, และอะนิลีน ทำให้เกิดโครงสร้างเพนตะโมลิบโดไดฟอสเฟสชนิดของสแตนเบิร์ก $[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{Cu}(\text{ANI})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2-}$ ที่เกิดการเชื่อมต่อกันของ 2 ตัวเชื่อม $\{\text{Cu}(\text{ANI})_2(\text{H}_2\text{O})\}$ ผลึกดังกล่าวทั้ง 2 ชนิดที่อยู่ในรูปเกล็ดของอะนิลีนถูกตรวจสอบวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ, เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี, และการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ ผลการทดสอบพบว่าผลึกไตรโกนัลของ $(\text{ANIH}^+)_5[\text{PCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}](\text{ANI}).8\text{H}_2\text{O}(1)$, $P \bar{3}$, ให้ค่า $a=13.883(4)$ Å, $c=10.187(3)$ Å และ $Z=1$ ตามลำดับ ส่วนผลึกไตรคลินิกของ $(\text{ANIH}^+)_2[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{Cu}(\text{ANI})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{ANI}).2\text{H}_2\text{O}(2)$, $P \bar{1}$ ให้ค่า $a=13.98(2)$ Å, $b=14.73(1)$ Å, $c=16.24(1)$ Å, $\alpha=111.27(3)^\circ$, $\beta=97.42(3)^\circ$, และ $\gamma=99.54(4)^\circ$ ตามลำดับ ผลึกสารประกอบทั้ง 2 ชนิดถูกเตรียมที่ pH 4 โดยเฉพาะผลึกของ $[\text{PCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^-$ เมื่อนำมาทำอิเล็กโตรพอลิเมอร์เชชันพบว่าปฏิกิริยาที่ง่ายในการสร้างไฮบริดฟิล์มบางซึ่งรวมตัวแอนไอออนของผลึก $[\text{PCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^-$ ในขณะเดียวกันผลของรูป DFM topographic แสดงให้เห็นถึงฟิล์มบางที่สร้างขึ้นประกอบกันด้วยอนุภาคนาโนหลายอนุภาค

คำหลัก : พอลิออกโซเมทาเลส, อะนิลีน, ฟิล์มไฮบริด

Abstract

Project Code : TRG 5280032

Project Title : Development of Hybrid Molecules-based Materials Consisting of Conductive Polymer and Polyoxometalate Nanocluster

Investigator : Dr.Keisuke Fukaya, National Nanotechnology Center (NANOTEC)

E-mail Address : Keisuke@nanotec.or.th

Project Period : March 15, 2009 – March 15, 2010

Two polyoxometalates incorporating with anilinium cation were isolated from aqua solution. The self-assembly reaction of tungstate and copper(II) in the presence of aniline (ANI) in phosphoric acid solution led to the formation of mono-substituted Keggin-type polyoxotungstophosphate anion, $[\text{PCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$. While, decomposition of heptamolybdate in the coexistence of copper(II), phosphoric acid and ANI allowed to form 1D-chain Strandberg-type pentamolybdodiphosphate, $[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{Cu}(\text{ANI})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2-}$, connected by two linkers $\{\text{Cu}(\text{ANI})_2(\text{H}_2\text{O})\}$. These crystals of each compound were obtained as anilinium (ANIH^+) salt and characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and X-ray single-crystal analysis. $(\text{ANIH}^+)_5[\text{PCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}](\text{ANI})\cdot 8\text{H}_2\text{O}(\mathbf{1})$ crystallized in trigonal, $P\bar{3}$, $a=13.883(4)$, $c=10.187(3)$ Å, $Z=1$, and $(\text{ANIH}^+)_2[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{Cu}(\text{ANI})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{ANI})\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\mathbf{2})$ crystallized in triclinic, $P\bar{1}$, $a=13.98(2)$, $b=14.73(1)$, $c=16.24(1)$ Å, $\alpha=111.27(3)$, $\beta=97.42(3)$, $\gamma=99.54(4)^\circ$, $Z=2$. The both compounds prepared at pH 4 level have included neutral ANI as a guest molecule in the crystal lattice due to the acid dissociation constant of aniline $\text{pK}_a=4.6$. In particular for $[\text{PCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, electropolymerization of the ANIH^+ cations and ANI provided a sophisticated method to fabricate the hybrid thin film including the $[\text{PCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ anion, which DFM topographic image revealed the film consisted of nano-particles.

Keyword, polyoxometalate, anilinium cation, hybrid film