

วิศวกรรมผลึกของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่เพื่อใช้เป็น
วัสดุกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

CRYSTAL ENGINEERING OF METAL-ORGANIC
FRAMEWORKS FOR USE AS CARBON DIOXIDE STORAGE



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการปีการศึกษา 2562 นั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CRYSTAL ENGINEERING OF METAL-ORGANIC
FRAMEWORKS FOR USE AS CARBON DIOXIDE STORAGE



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ACADEMIC YEAR 2019
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	วิศวกรรมผลึกของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นวัสดุกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
ชื่อนักศึกษา	นางสาวรัชชาดา เก็นโนนกกอก รหัสนักศึกษา 59050422 นางสาวพรรณราย กุณะ รหัสนักศึกษา 59050446
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.นาถยา หมื่นแดง

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการออกแบบวัสดุโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุนชนิดใหม่ที่มีไอออนโลหะ Cu^{2+} และลิแกนด์อินทรีย์ ได้แก่ 4,4'-ไบไพรีดีนและอะโซลคาร์บอกซิเลตเป็นองค์ประกอบเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากการทดลองสามารถเตรียมผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อนได้ 3 ชนิด คือ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) และ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (3) จากวิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย โครงสร้างผลึกเดี่ยวที่เตรียมได้ทั้งหมดถูกศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวและพบว่สารประกอบเชิงซ้อน 1 และ 2 มีลักษณะเป็นไดเมอร์ (dimer) ในขณะที่โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน 3 มีลักษณะเป็นแบบโครงข่ายโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติและมีรูพรุน ซึ่งเป็นโครงสร้างเดี่ยวที่สามารถจัดว่าเป็น MOFs และมีลักษณะที่เหมาะสมต่อการนำไปทดสอบเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกักเก็บแก๊ส ทั้งนี้โครงสร้างของลิแกนด์อะโซลคาร์บอกซิเลตมีบทบาทสำคัญต่อการกำหนดลักษณะโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ กล่าวคือ 2-Hima⁻ และ 4-tza⁻ ชอบที่จะเกิดพันธะกับโลหะอะตอมกลางในรูปแบบ [N,O]-คีเลตตั้ง ในขณะที่ 2-tza⁻ สามารถเกิดพันธะในรูปแบบคีเลตตั้ง-บริจิจ์ได้จึงเอื้อต่อการเกิดโครงข่ายแบบหลายมิติมากกว่า อันตรกิริยาซูปราโมเลกุลที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึกถูกศึกษาอย่างละเอียดโดยทฤษฎีกราฟและ Hirshfeld surfaces รูปแบบโครงข่ายซูปราโมเลกุลและโครงข่ายโคออร์ดิเนชันก็ถูกวิเคราะห์และอธิบายด้วยเช่นกัน โดยใช้วิธีการวิเคราะห์ topology net

เอกสารสำคัญ: โครงข่ายโลหะอินทรีย์ วิศวกรรมผลึก โคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Crystal Engineering of Metal-Organic Frameworks for Use as Carbon Dioxide Storage
Students	Miss Tattada Koennonkok Student ID 59050422 Miss Punnarai Kuna Student ID 59050446
Degree	Bachelor of Science (Industrial chemistry)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2019
Advisor	Dr. Natthaya Meundaeng

Abstract

In this special project, new metal-organic materials containing Cu^{2+} ion and mixed organic ligands including 4,4'-bipyridine and azolecarboxylates were rationally designed. From our experiments, we successfully synthesized the single crystals of three complexes, namely $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**1**) $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) and $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) from classical solution crystallization technique. Crystal structures of the obtained complexes were investigated using single crystal X-ray diffraction technique. It was found that both **1** and **2** exhibit dimeric structures while **3** are 3D coordination polymer with high porosity. Complex **3** is the only one that can be classified as MOF and has potential to practically use as carbon dioxide storage. It can be noted that the structures of azolecarboxylate ligands play a crucial role on regulating the dimensionality of the crystal structures. Whilst 2-Hima⁻ and 4-tza⁻ provide predictable [N,O]-chelating mode of coordination, 2-tza⁻ has been found to be a good chelating-bridging ligand which facilitates the formation of multi-dimensional crystal structure. The intermolecular interactions within crystal packing were studied thoroughly through the means of the graph theory and Hirshfeld surface analysis. Supramolecular architectures for **1** and **2** and coordination framework for **3** were also investigated using topology net analysis.

Keywords : metal-organic frameworks, crystal engineering, coordination polymer

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องมาจากความกรุณาและความร่วมมือของ
ทุกๆท่าน ขอขอบพระคุณ ดร.นาถยา หมิ่นแดง ที่คอยให้คำปรึกษาดูแลอย่างใกล้ชิดและให้ความ
ช่วยเหลือแนะนำที่ดีในการปรับปรุงข้อบกพร่องในการทำโครงการพิเศษ และขอขอบพระคุณ
กรรมการสอบโครงการพิเศษคือ ผศ.ดร.การุณย์ สาดอ่อน และ ผศ.ดร.รัฐวราธรณ์ แดงเงิน ที่ให้
ข้อคิดเห็นและคำแนะนำช่วยเหลือในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี และเจ้าหน้าที่ห้องธุรการสาขาวิชาเคมีที่ให้
ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกทำให้การทำโครงการพิเศษให้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณบิดา-มารดาที่ให้ชีวิต ให้การศึกษา ให้การสนับสนุนในทุกๆด้านตลอดจนคอย
เลี้ยงดูอบรมสั่งสอนและเป็นแรงผลักดันในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคุณตา-คุณยาย ตลอดจนบรรดาญาติมิตรที่สนับสนุนและเป็นแรงผลักดันใน
การทำโครงการพิเศษ อีกทั้งยังให้โอกาสในการศึกษาตลอดมา

ขอขอบคุณเพื่อนๆ ที่มอบความช่วยเหลือ ความสนุกสนาน และประสบการณ์อันล้ำค่าในชีวิต
ของการเป็นนักศึกษา รวมถึงบุคคลอื่นๆ ที่ไม่ได้กล่าวมา ผู้จัดทำโครงการขอขอบคุณเป็นอย่างสูงมา
 ณ โอกาสนี้

ธัชธาดา เก็นโนนกอก
พรรณราย กุณะ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	๗
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ตัวแปรสำคัญที่กำหนดโครงสร้างและสมบัติของวัสดุโลหะอินทรีย์.....	6
2.1.1 โลหะอะตอมกลาง.....	6
2.1.2 สารอินทรีย์.....	8
2.2 ปัจจัยอื่นที่มีผลต่อโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์.....	19
2.2.1 ไอออนเคาเตอร์ (counter ions).....	20
2.2.2 อัตราส่วนระหว่างโลหะและลิแกนด์ (metal-ligand ratio).....	21
2.2.3 ตัวทำละลาย (solvent).....	22
2.2.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (synthetic temperature).....	22
2.3 พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ (coordinate covalent bond).....	23
2.4 อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (intermolecular interactions).....	24
2.4.1 พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond).....	24
2.4.2 แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces).....	28
2.5 การวิเคราะห์พื้นผิวแบบ Hirshfeld (Hirshfeld surface analysis).....	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.1 ความแตกต่างระหว่าง Hirshfeld surface กับโมเลกุลทั่วไป.....	32
2.5.2 คุณสมบัติของ Hirshfeld surface ปริมาตร และฟังก์ชันความโค้ง.....	34
2.5.3 ฟังก์ชันของระยะทาง: d_e , d_j , d_{nom} และ fingerprint plots.....	35
2.6 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	38
2.6.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากวัสดุตัวอย่าง.....	38
2.6.2 ข้อมูลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	40
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	42
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	42
3.2 สารเคมี.....	42
3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง.....	42
3.3.1 การปลูกผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1).....	42
3.3.2 การปลูกผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2).....	43
3.3.3 การปลูกผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3).....	43
3.3.4 การหาโครงสร้างผลึก.....	43
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	44
4.1 การอธิบายโครงสร้างของผลึก.....	44
4.1.1 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1).....	44
4.1.2 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2).....	48
4.1.3 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3).....	51
4.2 การวิเคราะห์พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3).....	58

4.2.1 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ $[Cu_2(2-Hima)_2(4,4'-bipy)(CH_3OH)_2(NO_3)_2]$ (1).....	58
4.2.2 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ $[Cu_2(4-tza)_2(4,4'-bipy)(CH_3OH)_2(NO_3)_2]$ (2).....	61
4.2.3 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ $[Cu(2-tza)(4,4'-bipy)(NO_3)] \cdot CH_3OH$ (3).....	64
4.2.4 การเปรียบเทียบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu_2(2-Hima)_2(4,4'-bipy)(CH_3OH)_2(NO_3)_2]$ (1) $[Cu_2(4-tza)_2(4,4'-bipy)(CH_3OH)_2(NO_3)_2]$ (2) $[Cu(2-tza)(4,4'-bipy)(NO_3)] \cdot CH_3OH$ (3).....	64
4.3 การวิเคราะห์ Hirshfeld surface ของสารประกอบ $[Cu_2(2-Hima)_2(4,4'-bipy)(CH_3OH)_2(NO_3)_2]$ (1) $[Cu_2(4-tza)_2(4,4'-bipy)(CH_3OH)_2(NO_3)_2]$ (2)....	65
4.3.1 Hirshfeld surface ของ $[Cu_2(2-Hima)_2(4,4'-bipy)(CH_3OH)_2(NO_3)_2]$ (1).....	65
4.3.2 Hirshfeld surface ของ $[Cu_2(4-tza)_2(4,4'-bipy)(CH_3OH)_2(NO_3)_2]$ (2).....	68
4.4 การประยุกต์ใช้งานสารประกอบ $[Cu(2-tza)(4,4'-bipy)(NO_3)] \cdot CH_3OH$ (3) ในการเป็นวัสดุกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	72
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	73
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	73
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	72
เอกสารอ้างอิง.....	75
ภาคผนวก.....	85
ภาคผนวก ก ข้อมูลเชิงลึกที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน.....	86

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การแสดงเลขออกซิเดชันและการจัดตัวของคอปเปอร์ในสารประกอบต่างๆ.....	8
2.2 สรุปลักษณะของรายงานก่อนหน้าสำหรับสารประกอบโลหะทรานซิชัน ที่ใช้พันธะของกรดคาร์บอกซิลิกเป็นลิแกนด์.....	19
2.3 เกณฑ์ที่ใช้ในการแบ่งประเภทของพันธะไฮโดรเจน.....	25
2.4 ฟังก์ชันต่างๆ ของฟังก์ชันระยะและความโค้งบน Hirshfeld surface.....	34
4.1 ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน 1 2 และ 3.....	45
4.2 ความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ในสารประกอบ 1.....	48
4.3 ค่ามุมพันธะบางส่วนในสารประกอบ 1 และมุมพันธะในอุดมคติของอะตอม กลางที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบนอุดมคติ.....	48
4.4 ความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ในสารประกอบ 2.....	50
4.5 ค่ามุมพันธะบางส่วนในสารประกอบ 2 และมุมพันธะในอุดมคติของอะตอม กลางที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบนอุดมคติ.....	51
4.6 ค่าความยาวพันธะและมุมพันธะของสารประกอบ 3.....	55
4.7 ค่ามุมพันธะบางส่วนในสารประกอบ 3 และมุมพันธะในอุดมคติของอะตอม กลางที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า (ideal octahedron).....	56
4.8 พันธะไฮโดรเจนที่พบในสารประกอบ 1.....	61
4.9 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน 2.....	63
4.10 พันธะไฮโดรเจนที่พบในสารประกอบเชิงซ้อน 3.....	64
ก.1 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรปิก (\AA^2) (fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters).....	87
ก.2 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม (\AA^2) (atomic displacement parameters)	88
ก.3 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (\AA , $^{\circ}$) (geometric parameters).....	89
ก.4 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรปิก (\AA^2) (fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters).....	91
ก.5 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม (\AA^2) (atomic displacement parameters)	92
ก.6 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (\AA , $^{\circ}$) (geometric parameters).....	93

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ก.7 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรปิก (\AA^2) (fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters).....	96
ก.8 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม (\AA^2) (atomic displacement parameters)	97
ก.9 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (\AA , $^{\circ}$) (geometric parameters).....	98



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แผนผังแสดงการเกิดวัสดุโลหะอินทรีย์และโครงสร้างที่เป็นไปได้ตั้งแต่ 0D จนถึง 3D...	5
2.2 จำนวนงานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุโครงข่ายอินทรีย์โดยสืบค้นจาก Scopus โดยใช้คำสำคัญคือ Metal-Organic Framework (กราฟแท่งสีน้ำเงิน) และ Metal-Organic Framework + Carbon Dioxide (กราฟแท่งสีส้ม).....	5
2.3 โครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์แบบต่างๆ ที่ถูกสังเคราะห์โดยใช้ไอออนโลหะและลิแกนด์ที่มีรูปทรงเรขาคณิตแตกต่างกัน.....	6
2.4 ไอออนโลหะอะตอมกลาง Cu^{2+} ที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าถูกเชื่อมต่อไปยังอะตอมกลางของหน่วยอื่นที่อยู่ข้างเคียงด้วยตัวเชื่อม 4,4'-bipy ในสี่ทิศทางเกิดเป็นโครงข่ายแบบ diamondiod.....	7
2.5 ไอออนโลหะอะตอมกลาง Cd^{2+} ที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้าถูกเชื่อมต่อไปยังอะตอมกลางของหน่วยอื่นที่อยู่ข้างเคียงด้วยตัวเชื่อม 4,4'-bipy ในสี่ทิศทางในตำแหน่งระนาบเส้นศูนย์สูตร เกิดเป็นสารประกอบ $[Cd(4,4'-bipy)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.5(4,4'-bipy)$ [70] ที่มีโครงข่ายแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ.....	7
2.6 ตัวอย่างรูปแบบการเกิดพันธะกับโลหะของลิแกนด์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล (a) โมโนเดนเทต (monodentate) (b) คีเลตติ้ง (chelating) (c) บริจจิ่ง (bridging) และ (d) คีเลตติ้งบริจจิ่ง (chelating bridging).....	8
2.7 ตัวอย่างของลิแกนด์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์	9
2.8 ไอโซเมอร์ของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ ของ $[Zn_4O]^{6+}$ SBUs และตัวเชื่อมเชิงเส้นไดคาร์บอกซิลเตตเชิงเส้น.....	10
2.9 ตัวอย่างลิแกนด์กลุ่มที่มีไนโตรเจนเป็นอะตอมที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOFs....	10
2.10 การสังเคราะห์ MOFs โดยใช้ reaction conditions ที่แตกต่างกันทำให้ได้ลักษณะโครงข่ายที่แตกต่างกัน.....	11
2.11 การสังเคราะห์ Co-MOF โดยใช้ 1,4-เบนซีนไดไพราโซล (H_2BDP) เป็นตัวเชื่อม.....	12
2.12 โครงสร้างอนุพันธ์ของกรตอะโซลคาร์บอกซิลิก.....	13
2.13 ตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่มี 4-Hima ⁻ เป็นลิแกนด์และมี (a) Zn^{2+} และ (b) Ni^{2+} เป็นไอออนโลหะอะตอมกลาง.....	14

สารบัญรูปร (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.14 ตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่มี 4-Hima ⁻ เป็นลิแกนด์และมีรูปแบบการโคออร์ดิเนชันเป็นแบบบริจจิ่งซึ่งทำให้เกิดเป็นโครงข่ายหลายมิติ เช่น (a) [Cd(4-Hima) ₂ (H ₂ O)] _n มีโครงสร้างเป็นแบบเส้นซิกแซก (zigzag chain) 1 มิติ (b) [Cd ₂ (4-Hima) ₂ (SO ₄)(H ₂ O)] _n มีโครงสร้างเป็นแบบแผ่น (sheet) 2 มิติ และ (c) [Cd(4-Hima) ₂] _n มีโครงสร้างเป็นแบบ 3 มิติ [65].....	15
2.15 สรุปรูปแบบการโคออร์ดิเนชันที่พบสำหรับลิแกนด์ 4-Hima ⁻	16
2.16 โครงสร้างของ [Zn(2-tza) ₂ (H ₂ O) ₂] [Zn(4-tza) ₂ (H ₂ O) ₂] และ [Cu(2-tza) ₂]	16
2.17 โครงสร้างของ (a) [Ni(4-tza) ₂ (H ₂ O) ₂] (b) [Co(4-tza) ₂ (H ₂ O) ₂] และ (c) [Cu(4-tza) ₂ (H ₂ O) ₂].....	17
2.18 (a) รูปแบบของการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 5-tza ⁻ ในสารประกอบ [Cu(5-tza) ₂]•1.5H ₂ O และ (b) โครงสร้างซูปราโมเลกุลแบบ 3 มิติ.....	17
2.19 แสดงโครงสร้าง 2 มิติของ [Cu(5-tza) ₂ (MeOH) ₂] และ 3 มิติของ [Cu(5-tza) ₂]•H ₂ O.....	18
2.20 รูปแบบการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 5-tza ⁻ ใน [Cu(5-tza) ₂ (MeOH) ₂] และ [Cu(5-tza) ₂]•H ₂ O.....	18
2.21 โครงสร้างของ {[Cd(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]•(ClO ₄) ₂ }......	20
2.22 โครงสร้างของ [Cd(L ²) ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂].....	21
2.23 โครงสร้างของโลหะและลิแกนด์ในอัตราส่วน 1:1 และ 1:2.....	21
2.24 ความแตกต่างของผลึกโลหะ Zn ²⁺ และลิแกนด์ H ₃ NTB ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน (a) โครงสร้างของ [Zn ₄ O(NTB) ₂] _n •3 _n DEF•3 _n EtOH ในตัวทำละลายผสม DEF/EtOH/H ₂ O (5:3:2, v/v) และ (b) โครงสร้างของ [Zn ₃ (NTB) ₂ (EtOH) ₂] _n •4 _n EtOH ในตัวทำละลาย EtOH.....	22
2.25 แสดงโครงสร้างของโลหะและลิแกนด์ที่สังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิ 75 °C และ 100 °C...	23
2.26 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์.....	23
2.27 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ของแอมโมเนียม.....	24
2.28 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ของแอมโมเนียและโบรอนไตรฟลูออไรด์.....	24
2.29 การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชัน X-H และอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม A	24
2.30 แสดงการเกิดพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลเดียวกันและต่างโมเลกุล.....	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.31 ตัวอย่างพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงเกิดขึ้นระหว่าง X-H และอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม A ในโมเลกุลเดียวกันหรือต่างโมเลกุลกัน อะตอม A และ X มักจะเป็นอะตอมที่ EN สูง.....	26
2.32 พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงปานกลางในโมเลกุลของ bis(4-acetoxy-N,N-dimethyl-tryptammonium).....	27
2.33 การจัดบรรจุโมเลกุลของ (a) HO-BsubPc (b) o-HOPhO-BsubPc โดยมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงแสดงเป็นเส้นประสีแดง พันธะไฮโดรเจนแบบอ่อนแสดงเป็นเส้นประสีน้ำเงิน และพันธะ π - π แสดงเป็นเส้นประสีเขียว.....	27
2.34 ตัวอย่างพันธะไฮโดรเจนประเภทต่างๆ.....	28
2.35 การเกิดแรงลอนดอน (a) โมเลกุลไม่มีขั้ว (b) อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา การกระจายของอิเล็กตรอนที่บริเวณต่างๆในอะตอมในขณะใดขณะหนึ่งอาจเท่ากัน ทำให้โมเลกุลเกิดความมีขั้วขึ้นและไปเหนี่ยวนำให้โมเลกุลที่อยู่ถัดไปมีขั้วด้วย.....	29
2.36 แรงดึงดูดระหว่างขั้วของโมเลกุลน้ำ (H ₂ O).....	29
2.37 การเปรียบเทียบระหว่างแรงดึงดูดระหว่างขั้วกับแรงลอนดอน.....	29
2.38 แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว.....	30
2.39 (a) เส้นรูปร่าง (contours) ของ $\psi_e(r)$ รอบโมเลกุลของเบนซีนในผลึก (b) Hirshfeld surface ของเบนซีนจับคู่กับ d_e (ตารางที่ 2.4) วาดที่ $\psi_e(r) = 0.5$ (เส้นสีดำ).....	32
2.40 (a) การเปรียบเทียบระหว่าง CPK (รัศมี vdW ที่ 1.20, 1.70, 1.55, 1.50 และ 1.75 Å สำหรับ H, C, N, O และ Cl) และ Hirshfeld surface (สีเทาโปร่งใส) สำหรับโมเลกุลของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic และ (b) การเปรียบเทียบระหว่าง Hirshfeld surface และ isosurface ของโมเลกุลเดียวกัน.....	33
2.41 Hirshfeld surface วาดโดยใช้ฟังก์ชันดัชนีรูปร่างและความโค้งของกลุ่มของโมเลกุลของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic 4 โมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยากัน(รูปแบบที่ II) โดยแสดงมุมมองด้านหน้าและหลังของกลุ่มโมเลกุล.....	35
2.42 การใช้ fingerprint plots เปรียบเทียบโมเลกุลเดี่ยวในรูปแบบที่ I ของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic (2c4n) กับ 4 โมเลกุลที่ต่างกันในรูปแบบที่ II การสัมผัสกันระหว่างโมเลกุลจะวงไว้ด้วยสีแดง.....	36
2.43 Hirshfeld surface ในรูปแบบที่ I ของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic จับคู่กับ d_{norm} ที่ระยะ 0.4 – 1.4 แสดงระยะระหว่างอะตอมที่เกี่ยวข้อง.....	37

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.44 ร้อยละของพื้นที่ Hirshfeld surface สำหรับสัมผัสใกล้ชิดระหว่างโมเลกุลรูปแบบที่ I และ II ของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic.....	38
2.45 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบ (a) อนุภาคเดี่ยว (b) โครงสร้างผลึก.....	39
2.46 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ แสดงให้เห็นว่าผลต่างของระยะทางเดินของรังสีเอกซ์ระหว่างสองระนาบมีค่าเป็น $2a\sin\theta$	39
2.47 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ (ZnO).....	41
4.1 โครงสร้างหน่วยสมมาตรของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1).....	46
4.2 โครงสร้างหน่วยสมมาตรแบบขยาย (extended asymmetric unit) ของ 1 เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไดนิวเคลียร์ โดยที่สมมาตร (i) คือ 1-x, 1-y, 1-z.....	46
4.3 รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลางในสารประกอบ 1.....	47
4.4 โครงสร้างหน่วยสมมาตรของสารประกอบ 2.....	49
4.5 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไดนิวเคลียร์ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) โดยมีสมมาตร (i) คือ 1-x, 1-y, 1-z.....	49
4.6 รูปทรงเรขาคณิตของโลหะอะตอมกลางในสารประกอบ 2.....	50
4.7 โครงสร้างของหน่วยสมมาตรของสารประกอบเชิงซ้อน 3.....	52
4.8 โครงสร้างขยายของหน่วยสมมาตรของสารประกอบ 3.....	53
4.9 รูปทรงเรขาคณิตของโลหะอะตอมกลางในสารประกอบ 3.....	54
4.10 รูปแบบการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 2-tza แบบบริจจิง-คีเลตติ้ง (bridging chelating) โดยมีสมมาตรคือ (i) x, 1-y, -1/2+z.....	54
4.11 ลักษณะการโคออร์ดิเนชันของ (a) ลิแกนด์ 4,4'-bipy โมเลกุลที่หนึ่ง และ (b) ลิแกนด์ 4,4'-bipy โมเลกุลที่สอง ทั้งสองโมเลกุลมีรูปแบบการโคออร์ดิเนชันที่เหมือนกันคือแบบบริจจิง (bridging) โดยมีสมมาตรคือ (i) 1-x, 1-y, 2-z และ (ii) 1/2-x, 3/2-y, 2-z.....	55
4.12 โครงข่าย 3 มิติ ของสารประกอบ 3 มองตามแนวแกน c.....	57
4.13 โครงข่ายโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติของสารประกอบ 3 ภายในโครงข่ายมีความเป็นรูพรุนช่องเปิด.....	57
4.14 โครงข่ายแบบ uninodal 4-connected net ชนิด irl ของสารประกอบ 3.....	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.15 อันตรกิริยาแบบแข็งแรงในโครงสร้างผลึกของ 1 ได้แก่ (a) วงแหวน $R_2^2(12)$ และ (b) $R_2^2(10)$	59
4.16 อันตรกิริยาแบบอ่อนในโครงสร้างผลึกของ 1 ได้แก่ (a) วงแหวน $R_2^2(14)$ (b) วงแหวน $R_2^2(32)$ (c) วงแหวน $R_2^2(16)$ วงที่ 1 และวงแหวน $R_2^2(16)$ วงที่ 2.....	60
4.17 อันตรกิริยาภายในโมเลกุล (intramolecular interactions) ในโครงสร้างผลึกของ 1 ได้แก่ (a) วงแหวน $S_1^1(5)$ วงที่ 1 และ (b) วงแหวน $S_1^1(5)$ วงที่ 2.....	60
4.18 โครงข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบ uninodal 10-connected net ชนิด sqc7 ของสารประกอบ 1 เมื่อแต่ละบัพ (วงกลมสีเขียว) คือ โมเลกุลเดี่ยวของสารประกอบ 1..	61
4.19 อันตรกิริยาแบบแข็งแรงในโครงสร้างผลึกของ 2 ได้แก่ วงแหวน $R_2^2(14)$	62
4.20 อันตรกิริยาแบบอ่อนในโครงสร้างผลึกของ 2 ได้แก่ (a) วงแหวน $R_2^2(12)$ (b) วงแหวน $R_2^2(16)$ (c) วงแหวน $R_2^2(10)$	62
4.21 อันตรกิริยาภายในโมเลกุล (intramolecular interactions) ในโครงสร้างผลึกของ 2 ได้แก่ (a) วงแหวน $S_1^1(5)$ วงที่ 1 และ (b) วงแหวน $S_1^1(5)$ วงที่ 2.....	63
4.22 โครงข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบ uninodal 10-connected net ชนิด bct หรือ sqc8 ของสารประกอบ 2 เมื่อแต่ละบัพคือโมเลกุลเดี่ยวของ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2).....	63
4.23 Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 1 โดยอันตรกิริยาแบบแข็งแรงจะเห็นเป็นวงสีแดงเข้ม (a และ b) และอันตรกิริยาแบบอ่อนจะเห็นเป็นวงกลมสีแดงอ่อน (c และ d)	67
4.24 Fingerprint plots ของ Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 1.....	67
4.25 Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 2 โดยอันตรกิริยาแบบแข็งแรงจะเห็นเป็นวงกลมสีแดงเข้ม (a) และอันตรกิริยาแบบอ่อนจะเห็นเป็นวงกลมสีแดงอ่อน (b-d).....	69
4.26 Fingerprint plots ของ Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 2.....	71
4.27 ร้อยละของอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ บน Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 1 และ 2.....	72

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
%	เปอร์เซ็นต์
π	ไพ-ออร์บิทัล
Δ	เดลตา
∞	อนันต์
θ	มุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ
λ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
Å	ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม
°	มุมพันธะ
δ^+	ขั้วบวก
δ^-	ขั้วลบ
°C	องศาเซลเซียส
$\rho_v^H(r)$	ค่าความหนาแน่นอะตอมเฉลี่ยของโมเลกุล
$\rho^{tot}(r)$	ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุล
0D	ศูนย์มิติ
1D	หนึ่งมิติ
2D	สองมิติ
2-Hima ⁻	กรดอิมิดาโซล-2-คาร์บอกซิลิก
2-tza ⁻	กรดไทอะโซล-2-คาร์บอกซิลิก
3D	สามมิติ
4-tza ⁻	กรดไทอะโซล-4-คาร์บอกซิลิก
4,4'-bipy	4,4'-ไบไพรีดีน
C	ห่วงโซ่ของพันธะไฮโดรเจน
CIF	ไฟล์ข้อมูลผลึกศาสตร์ (crystallographic information file)
CPK	Common Fused Sphere Van der Waals
CPs	โคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ (coordination polymer)
CSD	ฐานข้อมูลโครงสร้างของเคมบริดจ์ (Cambridge Structure Database)
D	ไดเมอร์ของพันธะไฮโดรเจน
d	ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

d_i	ระยะที่ใกล้ที่สุดจากในจุดบนพื้นผิว Hirshfeld ไปยังนิวเคลียสที่ใกล้ที่สุดในที่อยู่พื้นผิวนั้น
d_e	ระยะที่ใกล้ที่สุดจากนอกพื้นผิว Hirshfeld ไปยังนิวเคลียสที่ใกล้ที่สุดที่อยู่นอกพื้นผิวนั้น
d_{norm}	ระยะที่ใกล้ที่สุดจากนอกพื้นผิวและในพื้นผิว Hirshfeld ไปยังนิวเคลียสที่ใกล้ที่สุดที่อยู่นอกพื้นผิวนั้น
DEF	Diesel exhaust fluid
DMA	ไดเมทิลแอมเฟตามีน
DMF	ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์
EtOH	เอทานอล
g	กรัม
$G_d^a(n)$	สัญลักษณ์บนพื้นฐานของทฤษฎีกราฟ โดย G คือตัวกำหนดกราฟ d คือจำนวนอะตอมของผู้ให้ a คือจำนวนอะตอมของผู้รับ และ n คือจำนวนอะตอมทั้งหมดที่มีอยู่ในพันธะไฮโดรเจน
IR	อินฟราเรด
K	เคลวิน
K_α	รังสีเอ็กซ์ K_α
kcal/mol ⁻¹	ค่าพลังงานในหน่วยกิโลแคลอรี/โมล ¹
ml	มิลลิลิตร
MeOH	เมทานอล
MOFs	โครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal-organic frameworks)
pK _a	-log ของค่าคงที่ในการแตกตัวของกรด
PXRD	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผง
R	วงของพันธะไฮโดรเจน
S	พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล
SC-XRD	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยว
v/v	% ปริมาตร/ปริมาตร
$w_w(r)$	ฟังก์ชันน้ำหนัก
WMO	องค์การอุดมศึกษาโลก
XRD	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide) จัดเป็นแก๊สเรือนกระจกหลักที่ส่งผลทำให้เกิดสภาวะโลกร้อนและการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ รายงานฉบับล่าสุดขององค์การอุตุนิยมวิทยาโลก (WMO) ระบุว่าในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา (2009-2018) อุณหภูมิโลกเพิ่มสูงขึ้นกว่ายุคก่อนอุตสาหกรรมโดยเฉลี่ยปีละ 0.93 องศาเซลเซียส แต่ในระหว่างปี 2014-2018 อุณหภูมิกลับเพิ่มขึ้นอีกโดยเฉลี่ยปีละ 1.04 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับช่วงครึ่งหลังของศตวรรษที่ 19 อุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นนี้อาจส่งผลกระทบต่อวงกว้างต่อระบบนิเวศและกิจกรรมของมนุษย์ทั่วโลก [1-2] The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ได้เสนอให้มีการกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ก่อนระบายสู่บรรยากาศเพื่อบรรเทาปัญหาสภาวะโลกร้อนที่เกิดขึ้น ซึ่งในภาคอุตสาหกรรมปิโตรเคมีมีการใช้สารละลายเอมีนในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สอื่นไว้ อย่างไรก็ตามกระบวนการแยกด้วยเอมีนนี้มีข้อเสียคือค่าใช้จ่ายของพลังงานที่สูงและมีปัญหาเรื่องการกัดกร่อนระบบท่อ [3] ปัจจุบันมีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่าการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์สามารถทำได้โดยอาศัยการดูดซับด้วยวัสดุที่มีความพรุน ซึ่งจัดว่าเป็นระบบที่มีการดูแลและบำรุงรักษาง่ายกว่ากระบวนการดูดซับ [4-6] โครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal-organic frameworks หรือ MOFs) เป็นวัสดุโลหะอินทรีย์ที่มีความพรุนชนิดหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากในการนำมาใช้ในกระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในปัจจุบัน [7-9] เนื่องจากมีคุณลักษณะการดูดซับ การปลดปล่อยที่โดดเด่น และ MOFs หลายชนิดมีหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เกิดการดูดซับที่จำเพาะและเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโครงสร้างและโมเลกุลแก๊สเพิ่มสูงขึ้น [10-11] นอกจากนี้บางชนิดยังมีพื้นที่ผิวและความพรุนที่สูงกว่าวัสดุของแข็งที่มีความพรุนประเภทอื่น [12]

MOFs เป็นวัสดุผสม (composite materials) ที่มีความเป็นผลึกสูง มีหน่วยย่อยประกอบด้วยไอออนโลหะต่อเชื่อมกับสารอินทรีย์ (organic ligands) ด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ผ่านอะตอมของออกซิเจน ไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์ [13-15] จนเกิดเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ที่เป็นโครงข่าย 3 มิติต่อเนื่องไม่สิ้นสุดหรือโครงข่ายอนันต์ (infinite framework) โครงข่ายของ MOFs มีความแข็งแรง มักพบโพรงหรือรูพรุนในโครงสร้าง มีพื้นที่ผิวมาก มีความหนาแน่นที่ต่ำ และสามารถทนอุณหภูมิได้ถึง 400 °C [16] คุณสมบัติพิเศษที่ทำให้ MOFs แตกต่างจากวัสดุของแข็งที่มีรูพรุนชนิดอื่นคือโครงสร้างของ MOFs สามารถออกแบบและสังเคราะห์โครงสร้างขนาดรูพรุนให้เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานได้ กล่าวคือขนาดและหมู่ฟังก์ชันของรูพรุนในโครงสร้างของ MOFs สามารถออกแบบได้ตั้งแต่ก่อนการสังเคราะห์ [17-18] บางชนิดสามารถถูกปรับแต่งโครงสร้างของโครงข่ายภายหลังจากการสังเคราะห์ (post-

synthetic modification) ให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ความจำเพาะทางเคมีมากขึ้น [19-20] จากคุณสมบัติที่กล่าวมานี้ทำให้ MOFs ได้รับความสนใจอย่างยิ่งสำหรับการวิจัยเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมออกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการออกแบบ MOFs เพื่อให้ได้โครงสร้างและคุณสมบัติที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งานนั้นจะต้องพิจารณาเคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนโลหะและโครงสร้างของลิแกนด์อินทรีย์ เนื่องจากเป็นปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อการกำหนดโครงสร้างและเกี่ยวข้องกับการเกิดรูพรุนของ MOFs [21] โดยทั่วไปแล้วลิแกนด์อินทรีย์ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOFs มักจะเป็นลิแกนด์ที่มีโมเลกุลแบบแข็งเกร็ง (rigid molecules) เช่น กรด 1,4-เบนซีนไดคาร์บอกซิลิก กรด 1,3,5-เบนซีนไตรคาร์บอกซิลิก และ 4,4'-ไบไพรีดีน เป็นต้น [22-24] ซึ่งจะทำให้ได้โครงสร้าง MOFs ที่มีความแข็งแรงและยังสามารถทำนายโครงสร้างของ MOFs ได้ง่ายอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีลิแกนด์อินทรีย์บางประเภทที่ถูกนำมาใช้ในการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันให้กับโครงสร้างของ MOFs เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างลิแกนด์ประเภทดังกล่าวได้แก่ลิแกนด์ที่มีเฮเทอโรอะตอมอยู่ในโครงสร้าง เช่น กรด 1,3-อะโซลคาร์บอกซิลิก โดยเฮเทอโรอะตอมเหล่านี้สามารถเกิดอันตรกิริยาแบบอ่อน (weak interactions) ที่จำเพาะกับโมเลกุลแก๊ส ซึ่งมีความสำคัญอย่างมากในกรณีนำไปใช้ในกระบวนการแยกแก๊สที่สนใจออกจากแก๊สผสมในสภาวะความดันต่ำ นอกจากนี้ในการสังเคราะห์ MOFs ยังมีปัจจัยอื่นที่อาจจะต้องพิจารณาร่วม เช่น ตัวทำละลาย [25] ความมีขั้วของตัวทำละลาย [26] ค่าพีเอชของสารละลาย [27] ไอออนเคาเตอร์ [28] อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์และวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น [29-30] เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้จะมีอิทธิพลต่อพฤติกรรมของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์และอาจส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้ในที่สุด

โครงการวิจัยนี้มีความสนใจที่จะออกแบบและสังเคราะห์ MOFs ชนิดใหม่โดยใช้ไอออนคือ Cu^{2+} และลิแกนด์อินทรีย์ผสม ได้แก่ 4,4'-ไบไพรีดีน ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (linker) และอะโซลคาร์บอกซิลेटซึ่งจะเป็นตัวเพิ่มหมู่ฟังก์ชันให้กับ MOFs เพื่อให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานเป็นตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่ที่มีรูพรุนที่มีไอออนโลหะ Cu^{2+} และลิแกนด์อินทรีย์ 2 ชนิด ได้แก่ 4,4'-ไบไพรีดีนและอะโซลคาร์บอกซิลेट เป็นองค์ประกอบโดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม
- 2) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในหน่วยเซลล์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยว
- 3) เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างลิแกนด์ ได้แก่ ชนิดของเฮเทอโรอะตอมและตำแหน่งของหมู่คาร์บอกซิลบนวงอะโซล ที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4) เพื่อศึกษาเคมีโคออร์ดิเนชันของอะโซลคาร์บอกซิเลตต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะ Cu^{2+}
- 5) เพื่อศึกษาอันตรกิริยาซูปราโมเลกุลในโครงสร้างผลึกโดยใช้ทฤษฎีกราฟและการวิเคราะห์ Hirshfeld surfaces
- 6) เพื่อศึกษาสมบัติการกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ที่มีรูพรุนที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ไอออนโลหะอะตอมกลางที่นำมาศึกษา ได้แก่ ไอออนโลหะ Cu^{2+}
- 2) ชนิดของลิแกนด์ที่จะนำมาศึกษามี 2 ชนิดคือ 4,4'-ไบไพรีดีนและกรดอะโซลคาร์บอกซิลิก
- 3) ผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อนจะถูกเตรียมโดยวิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลายโดยตัวทำละลายที่ใช้คือเมทานอล (methanol)
- 4) ผลของโครงสร้างลิแกนด์ที่มีต่อโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์จะถูกศึกษาโดยใช้กรดอะโซลคาร์บอกซิลิกที่มีชนิดของเฮทเทอโรอะตอมและตำแหน่งของหมู่คาร์บอกซิลบนวงอะโซลที่แตกต่างกัน โดยอนุพันธ์ที่จะเลือกมาใช้ในการศึกษา ได้แก่ กรดโทอะโซล-2-คาร์บอกซิลิก (2-Htza) กรดโทอะโซล-4-คาร์บอกซิลิก (4-Htza) และกรดอิมิดาโซล-2-คาร์บอกซิลิก (2-H₂ima)
- 5) ผลึกเดี่ยวที่เตรียมได้จะถูกยืนยันโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยว
- 6) อันตรกิริยาซูปราโมเลกุลในโครงสร้างผลึกจะถูกศึกษาโดยใช้ทฤษฎีกราฟและการวิเคราะห์ Hirshfeld surfaces

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

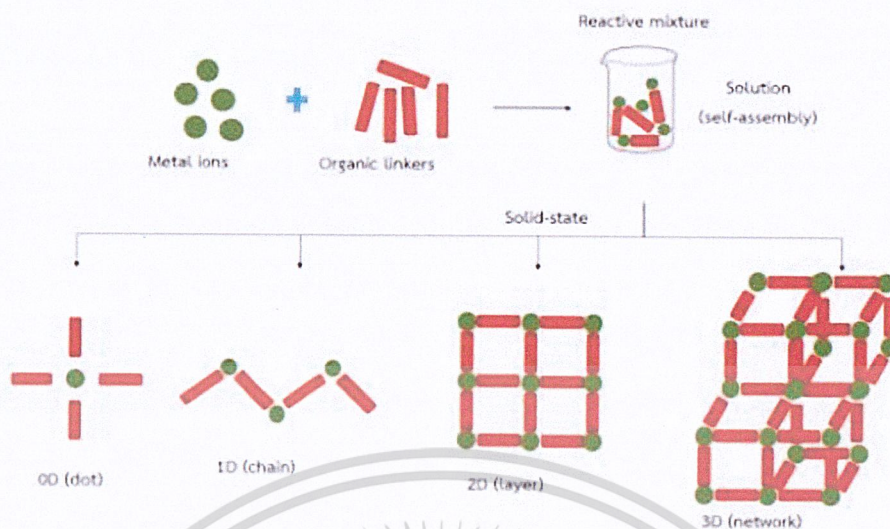
- 1) สามารถสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่ที่มีรูพรุนชนิดใหม่ของไอออนโลหะ Cu^{2+} ที่มี 4,4'-ไบไพรีดีนและอะโซลคาร์บอกซิเลตเป็นลิแกนด์
- 2) สามารถวิเคราะห์ผลการทดลองและหาโครงสร้างผลึก (crystal structure determination) จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวได้
- 3) เข้าใจเคมีโคออร์ดิเนชันและเคมีซูปราโมเลกุลของกรดอะโซลคาร์บอกซิลิกเพื่อเป็นประโยชน์ในการออกแบบวัสดุของแข็งชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติเฉพาะ (functional solid materials) ต่อไป
- 4) สามารถประยุกต์ใช้วัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่ที่เตรียมได้ในการกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

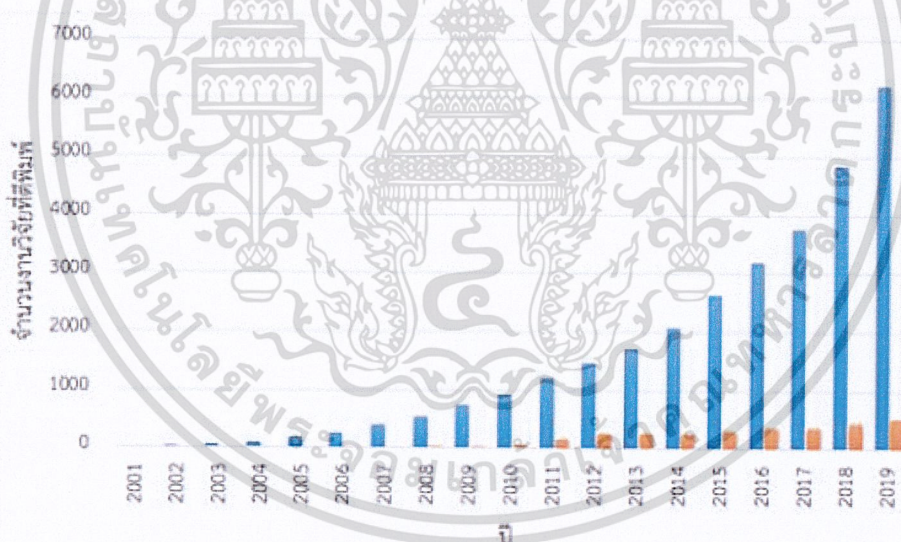
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วัสดุโลหะอินทรีย์จัดเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound) ชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างเป็นไปได้อันตั้งแต่ 0 มิติ ไปจนถึง 3 มิติที่เป็นโครงข่ายต่อเนื่องไปไม่สิ้นสุด (infinite framework) ถ้าหากโครงข่ายอนันต์สามมิตินี้มีรูพรุนที่เป็นช่องเปิด จะมีชื่อเฉพาะเรียกว่าโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal-organic framework; MOFs) ถูกค้นพบครั้งแรกในปี พ.ศ. 2542 ด้วยแนวคิดการออกแบบวัสดุประเภทใหม่ที่มีโครงสร้างแข็งแรง ความเป็นรูพรุนสูง พื้นที่ผิวมากและความหนาแน่นต่ำ คุณสมบัติพิเศษที่ทำให้ MOFs แตกต่างจากวัสดุของแข็งชนิดอื่นที่มีรูพรุนคือโครงสร้างของ MOFs สามารถถูกออกแบบและสังเคราะห์ให้มีขนาดรูพรุนเหมาะสมต่อการใช้งานภายในอุตสาหกรรมได้ วัสดุโลหะอินทรีย์นั้นมีส่วนประกอบที่สำคัญอยู่ 2 ส่วน ได้แก่ โลหะและสารอินทรีย์ โดยสมบัติทางเคมีโคออร์ดิเนชันของโลหะอะตอมกลางมีอิทธิพลอย่างมากต่อการกำหนดโครงข่ายโลหะอินทรีย์ ส่วนสารอินทรีย์นั้นมีหน้าที่เป็นลิแกนด์และเชื่อมต่อโลหะอะตอมกลาง โดยตัวเชื่อมต่อจะต้องมีอะตอมผู้ให้ (donor atom) มากกว่า 1 อะตอม วางตัวในทิศทางที่จะส่งเสริมให้เกิดโครงสร้างที่ขยายออกไป ดังนั้นโครงข่ายโลหะอินทรีย์จึงมีรูปแบบของโครงสร้างที่แตกต่างกันออกไปตามชนิดของโลหะและสารอินทรีย์ที่เลือกนำมาใช้งาน ส่งผลไปถึงคุณสมบัติและหน้าที่ที่จะนำไปใช้ของวัสดุที่ได้ จุดเด่นของสารประกอบประเภทนี้คือ มีกระบวนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำ สามารถปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของสารได้ง่าย มีเสถียรภาพเชิงความร้อนสูง มีความยืดหยุ่นสูง มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนสูง และสามารถเข้ากับระบบทางชีวภาพได้ดี ส่งผลให้มีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น การกักเก็บแก๊ส [31] ใช้กักเก็บแก๊สไฮโดรเจน [32] แยกอะเซทิลีนออกจากคาร์บอนไดออกไซด์ [33] หรือแยกไนโตรเจนออกจากอากาศ (air separation) [34-35] การดูดซับสีย้อม [36] ตัวกักเก็บแก๊สมีเทน [37] ตัวคัดเลือกโมเลกุล [38] การดูดซับโลหะหนัก [39] และตัวเร่งปฏิกิริยา [40] จำพวกตัวเร่งปฏิกิริยาที่จำเพาะเจาะจงต่อสเตอริโอเคมี [41] เป็นต้น



รูปที่ 2.1 แผนผังแสดงการเกิดวัสดุโลหะอินทรีย์และโครงสร้างที่เป็นไปได้ตั้งแต่ 0D จนถึง 3D

จากคุณสมบัติที่กล่าวมานี้ทำให้โครงข่ายโลหะอินทรีย์ได้รับความสนใจอย่างยิ่งสำหรับการวิจัยเพื่อใช้ในอุตสาหกรรม ดังจะเห็นได้จากงานวิจัยที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดตลอด 10 ปีที่ผ่านมา



รูปที่ 2.2 จำนวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุโครงข่ายอินทรีย์โดยสืบค้นจาก Scopus โดยใช้คำสำคัญคือ Metal-Organic Framework (กราฟแท่งสีน้ำเงิน) และ Metal-Organic Framework + Carbon Dioxide (กราฟแท่งสีส้ม)

นอกจากโลหะและสารอินทรีย์แล้วยังมีปัจจัยอีกหลายอย่างที่จะต้องพิจารณาในการออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์เพื่อให้ได้โครงสร้างและสมบัติตามที่ต้องการ เช่น ไอออนเคาเตอร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วนของโลหะต่อสารอินทรีย์ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ค่าพีเอชของสารละลาย รวมไปถึงวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้จะมีอิทธิพลต่อพฤติกรรมการไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์และส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ในที่สุด

2.1 ตัวแปรสำคัญที่กำหนดโครงสร้างและสมบัติของวัสดุโลหะอินทรีย์

รูปทรงเรขาคณิตของไอออนโลหะอะตอมกลาง (geometry of central atom) และโครงสร้างทางเคมีของสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นลิแกนด์ มีบทบาทสำคัญมากต่อการกำหนดลักษณะของโครงสร้างและการได้มาซึ่งสมบัติของของวัสดุตามที่ต้องการ ดังนั้นในการออกแบบวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่จะต้องพิจารณาถึงตัวแปรหลัก 2 ตัวแปรนี้ที่สำคัญ

2.1.1 โลหะอะตอมกลาง

ไอออนของโลหะแทรนซิชันถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ เนื่องจากไอออนโลหะกลุ่มนี้มีรูปทรงเรขาคณิตที่หลากหลาย ยกตัวอย่างเช่น ไอออน Zn^{2+} และ Cu^{2+} พบว่าสามารถเกิดรูปทรงเรขาคณิตได้ทั้งทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) และทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedron) ในขณะที่ไอออน Cd^{2+} มักจะพบแค่ทรงเหลี่ยมแปดหน้าเท่านั้น รูปที่ 2.3 แสดงถึงการออกแบบและลักษณะโครงสร้างที่ได้เมื่อใช้ไอออนโลหะที่มีรูปทรงเรขาคณิตต่างกัน

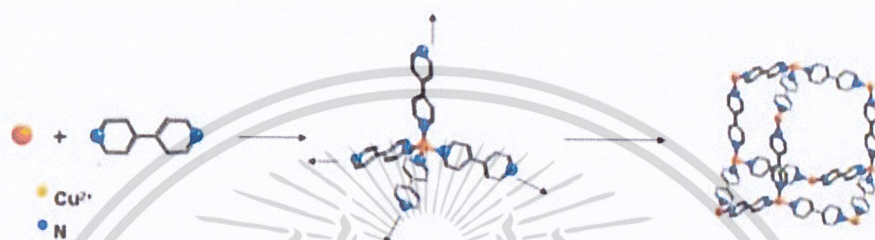
Ligands \ Metals	2-c Linear	3-c Triangle	4-c Square	4-c tet	6-c Hexagon	6-c oct
3-c Triangle	ars	bwt, pyo, ars-b, ths-b	th, fmj, qee, lab, ysc, yao	aan, opt, oip	cys, dnf	ant, ant, apd, brk, cep, cni, czt, eea, gom, pt, bx, zzz
4-c Square	nbo, ht, rhe	pto, tbo	oav, cdi, com, qdr, ods, odt, mot, moq, qdl, qzd, sst, sse, ssl, ssl	pts	nts	myd, ybh
4-c tet	dia, lcs, qtz, sod	bor, ctn	fgl, mog, pds, pth, pli, ptr, pti	bni, byl, cag, cbl, cde, crb, fel, icm, kea, lom, pci, qtz-b, sca, tpd, ucn	-	ahw, bix, cor, ing, spl, toc
6-c Hexagon	hkg	cys, dnf	she	-	hkg-b	-
6-c oct	pcu, bcs, cns, reo	pyr, spn	soc	gar, lac, lbd, toc	-	pcu-b, bcs-b

รูปที่ 2.3 โครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์แบบต่างๆ ที่ถูกสังเคราะห์โดยใช้ไอออนโลหะและลิแกนด์ที่

มีรูปทรงเรขาคณิตแตกต่างกัน

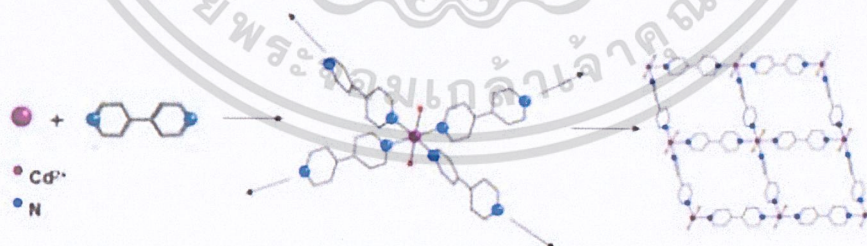
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ลงไว้ในสารานุกรมวิชาการเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลุ่มวิจัยของ Zhang และ Liu ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bipy})_4](\text{D-Hcam})\cdot(4,4'\text{-bipy})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [42] และ $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 1.5(4,4'\text{-bipy})$ [43] โดยลิแกนด์ 4,4'-bipy ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม สารประกอบเชิงซ้อน 2 ชนิดนี้มีไอออนโลหะอะตอมกลางต่างชนิดกัน กรณีที่อะตอมกลางคือ ไอออนโลหะ Cu^{2+} จะได้โครงสร้างแสดงดังรูป 2.4 โดยไอออน Cu^{2+} แสดงรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าและมี 4,4'-bipy เชื่อมต่ออะตอมกลางนี้ไปยังอะตอมกลางของหน่วยอื่นที่อยู่ข้างเคียงในสี่ทิศทาง เกิดเป็นโครงข่ายแบบ diamondiod



รูปที่ 2.4 ไอออนโลหะอะตอมกลาง Cu^{2+} ที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าถูกเชื่อมต่อไปยังอะตอมกลางของหน่วยอื่นที่อยู่ข้างเคียงด้วยตัวเชื่อม 4,4'-bipy ในสี่ทิศทาง เกิดเป็นโครงข่ายแบบ diamondiod

เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ไอออนโลหะ Cd^{2+} เป็นอะตอมกลางพบว่าไอออนโลหะ Cd^{2+} แสดงรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า โดยในตำแหน่งระนาบศูนย์สูตร (equatorial plane) มี 4,4'-bipy จำนวน 4 โมเลกุล ทำหน้าที่เชื่อมต่อแต่ละไอออนโลหะอะตอมกลางเข้าด้วยกัน ในขณะที่ตำแหน่งแนวแกน (axial position) มีโมเลกุลน้ำเกิดพันธะกับไอออนโลหะ เกิดเป็นโครงข่ายแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ (square network) ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ไอออนโลหะอะตอมกลาง Cd^{2+} ที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้าถูกเชื่อมต่อไปยังอะตอมกลางของหน่วยอื่นที่อยู่ข้างเคียงด้วยตัวเชื่อม 4,4'-bipy ในสี่ทิศทางในตำแหน่งระนาบเส้นศูนย์สูตร เกิดเป็นสารประกอบ $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 1.5(4,4'\text{-bipy})$ [70] ที่มีโครงข่ายแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ

เอกสารนี้เป็นในโครงการพิเศษที่เราได้ทำการออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์โดยใช้ไอออนคอปเปอร์ (copper) หรือทองแดง ซึ่งมีสัญลักษณ์คือ Cu เป็นธาตุทรานซิชันแถวที่หนึ่งและธาตุแรกของเราไปใช้

หมู่ IB เลขอะตอมเท่ากับ 29 มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) เป็น $[Ar] 3d^1 4s^1$ มีสมบัติการนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี เลขออกซิเดชัน (oxidation state) ของโลหะนี้อาจเป็น +1 และ +2 แต่ที่พบมากที่สุด ในสภาวะปกติคือ +2 [44] ซึ่งในธรรมชาติส่วนใหญ่จะพบคอปเปอร์ในรูปสารประกอบ เช่น ออกไซด์ [45] ไฮดรอกไซด์ [46] และซัลเฟต [47]

ตารางที่ 2.1 แสดงเลขออกซิเดชันและการจัดตัวของคอปเปอร์ในสารประกอบต่างๆ

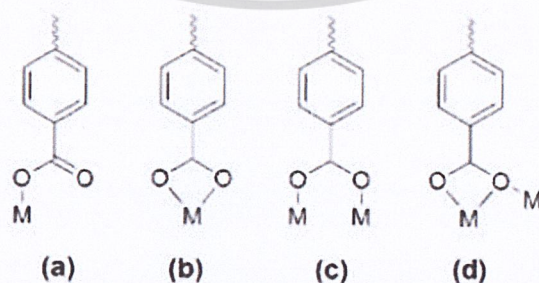
Oxidation state	Coordination number	Geometry	Example
$Cu^0 (4s^1, d^{10})$	2	Linear	$[Cu(Cl_2)]^-$
$Cu^+ (d^{10})$	3	Planar	$Cu[CuCN]_2$, $[Cu(SPMC_3)_3]ClO_4$
$Cu^{2+} (d^9)$	4	Square planar	$[Cu(Cl)_4]^{2-}$
	4	Tetrahedral	$[Cu(Cu)_4]^{2-}$, $[CuCN]_5^-$
	6	Octahedral	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

2.1.2 สารอินทรีย์

สารอินทรีย์ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์และเป็นตัวเชื่อมต่อไอออนโลหะอะตอมกลางแต่ละไอออนเข้าด้วยกัน โดยที่ลิแกนด์นั้นมีหลากหลายประเภทซึ่งอาจเป็นชนิดที่หาซื้อได้หรือสังเคราะห์ขึ้นมาเอง จึงทำให้สามารถออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างและสมบัติที่หลากหลายตามชนิดลิแกนด์ที่เลือกใช้ โดยกลุ่มของลิแกนด์ที่ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่ กลุ่มที่มีหมู่คาร์บอกซิล กลุ่มที่มีหมู่อะตอมผู้ให้เป็นไนโตรเจน และกลุ่มที่มีหมู่ฟังก์ชันผสม เป็นต้น

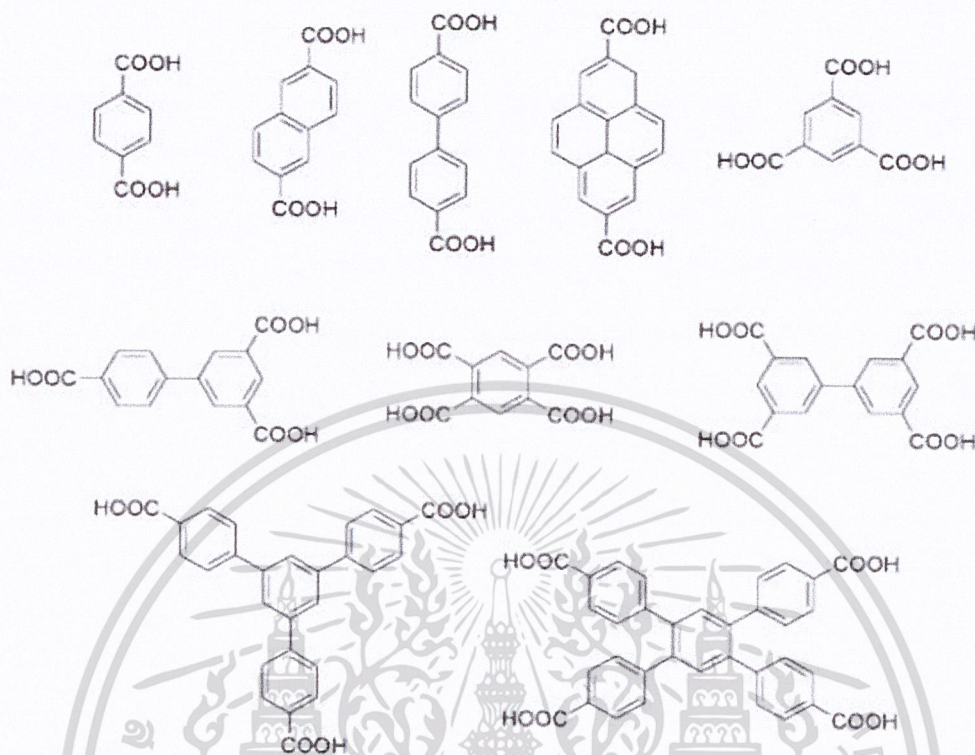
ลิแกนด์กลุ่มที่มีหมู่คาร์บอกซิล

ลิแกนด์กลุ่มนี้ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีรูปแบบการเกิดพันธะกับโลหะที่หลากหลาย (รูปที่ 2.6) และยังมีแรงดึงดูดของประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลตและไอออนบวกของโลหะทำให้พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ที่เกิดขึ้นแข็งแรง ตัวอย่างของลิแกนด์กลุ่มนี้แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างรูปแบบการเกิดพันธะกับโลหะของลิแกนด์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล (a) โมโนเดนเทต

(monodentate) (b) คีเลตติ้ง (chelating) (c) บริจจิ้ง (bridging) และ (d) คีเลตติ้งบริจจิ้ง (chelating bridging)



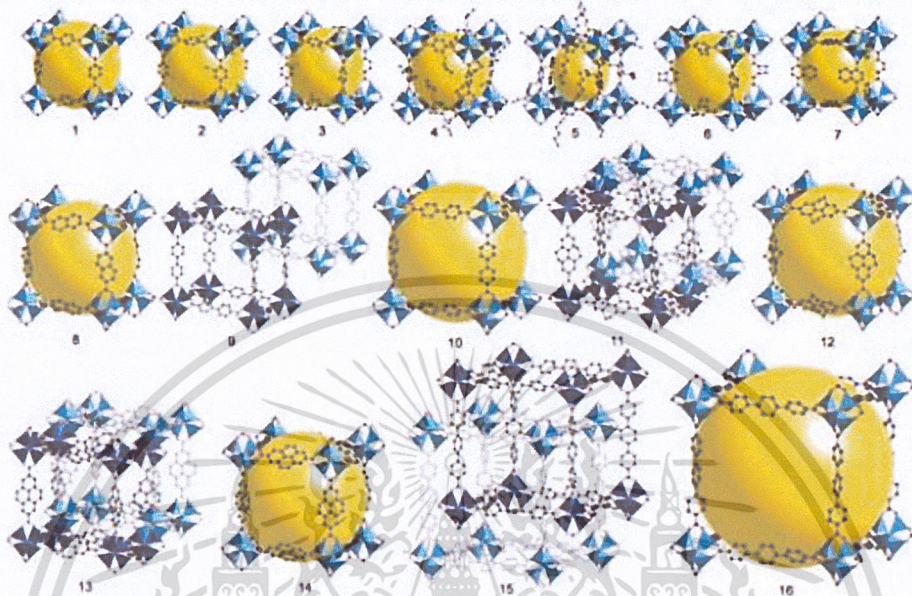
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างของลิแกนด์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์

ตัวอย่างของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่เป็นรู้จักกันดีคือ MOF-5 มีโครงสร้างเป็นลักษณะโครงข่ายลูกบาศก์สามมิติที่มีรูพรุน ซึ่งถูกสังเคราะห์โดย Omar Yaghi และคณะ [48] โครงสร้างของ MOF-5 ประกอบไปด้วยคลัสเตอร์ของโลหะ $[Zn_4O]^{4+}$ เชื่อมต่อกันด้วย 1,4-เบนซีนคาร์บอกซิเลต (1,4-BDC) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET specific surface area) ของโครงสร้างนี้อยู่ที่ประมาณ $2,296 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งถือว่ามีค่าสูงเมื่อเทียบกับวัสดุที่มีรูพรุนทั่วไป นอกจากนี้ Omar Yaghi และคณะ ยังได้ทำการทดลองเพิ่มโดยการเปลี่ยนลิแกนด์ตัวเชื่อมให้มีความยาวเพิ่มขึ้นและเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนวงเบนซีนแต่ใช้คลัสเตอร์โลหะชนิดเดิม พบว่าสามารถเตรียมโครงข่ายลูกบาศก์สามมิติคล้ายกับกรณีของ MOF-5 แต่มีขนาดรูพรุนที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับความยาวของลิแกนด์ตัวเชื่อม ดังแสดงในรูปที่ 2.8

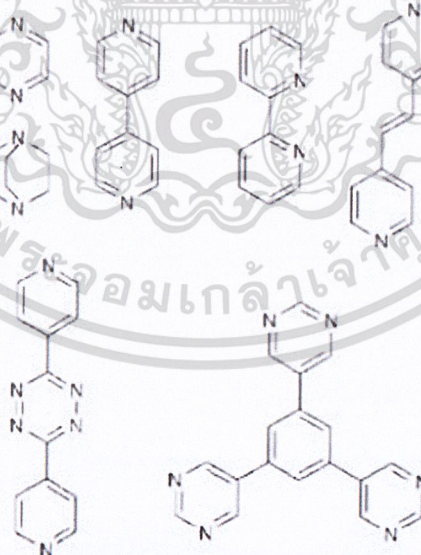
ลิแกนด์กลุ่มที่มีหมู่อะตอมผู้ให้เป็นไนโตรเจน

ลิแกนด์กลุ่มที่มีหมู่อะตอมผู้ให้เป็นไนโตรเจนมักจะเป็นกลางและมีหมู่ไพริดีนเป็นองค์ประกอบ เมื่อใช้ลิแกนด์กลุ่มนี้ในการสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์มักจะได้โครงสร้างที่เป็นความเป็นบวก (cationic framework) โดยจะมีไอออนคาเตอร์ลบมาช่วยในการดุลประจุและมักจะมีไอออนคาเตอร์เหล่านี้ที่บริเวณช่องว่างภายในโครงสร้าง โครงข่ายลักษณะนี้จะมีพื้นที่ภายในโครงสร้างน้อยกว่าโครงข่ายที่เป็นกลาง แต่การมีอยู่ของไอออนลบในช่องว่างในสามมิติมีข้อดีคือช่วยลดการเกิด การเชื่อมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขวาง (interpenetration) ของโครงข่ายที่มีรูพรุนขนาดใหญ่และสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนลบได้ (anion exchanger) ตัวอย่างของลิแกนด์กลุ่มนี้แสดงดังรูปที่ 2.9



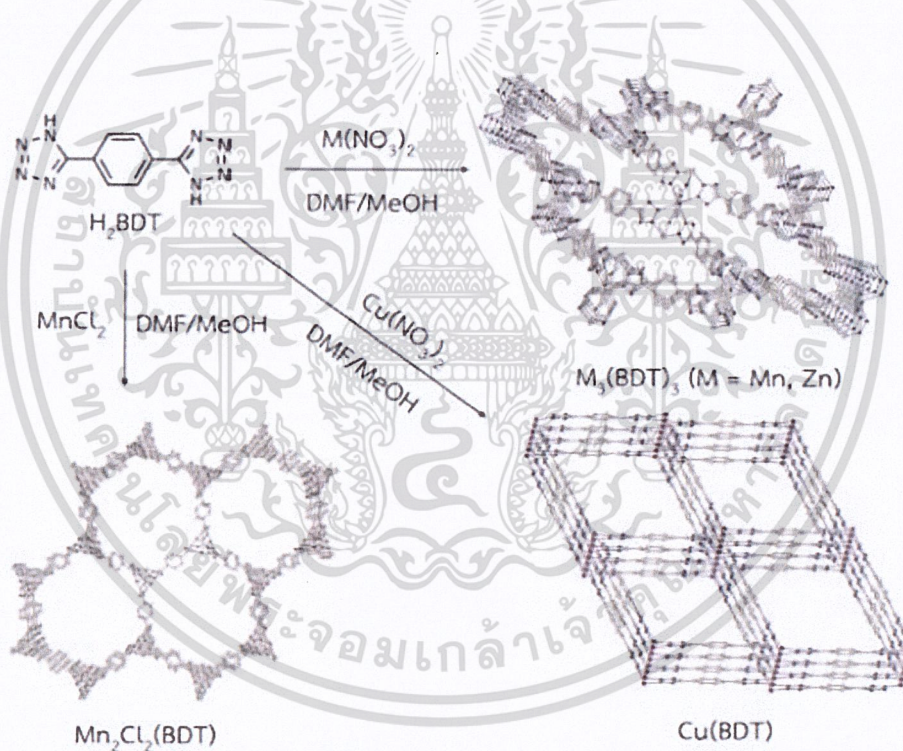
รูปที่ 2.8 ไอโซเมอร์ของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ ของ $[Zn_4O]^{6+}$ SBUs และตัวเชื่อมเชิงเส้นไดคาร์บอน-ซิลิเกตเชิงเส้น



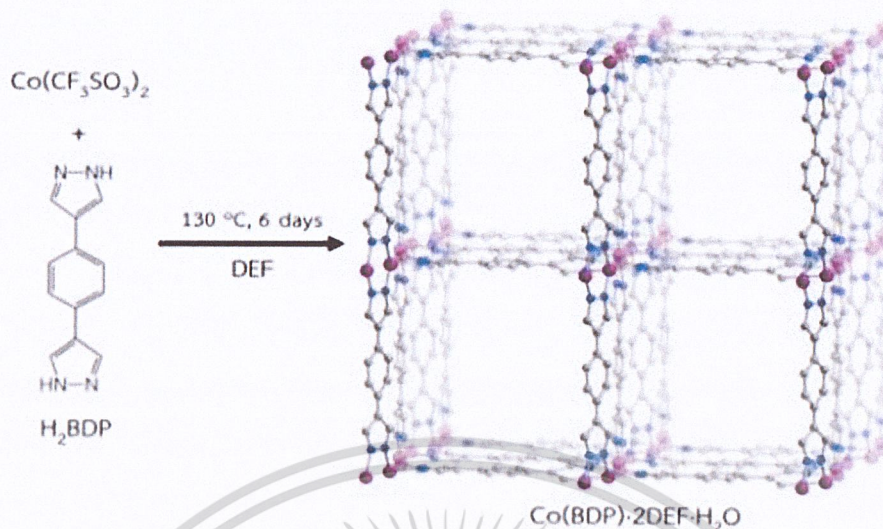
รูปที่ 2.9 ตัวอย่างลิแกนด์กลุ่มที่มีไนโตรเจนเป็นอะตอมที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOFs

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลิแกนด์ที่มีไพราโซล (pyrazole) ไทโรโซล (triazole) และเตตระโซล (tetrazole) เป็นองค์ประกอบก็จัดว่าอยู่ในกลุ่มลิแกนด์ที่มีไนโตรเจนเป็นอะตอมผู้ให้และถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์เช่นกัน ในปี 2006 Dinca และคณะ [49] ได้เลือกใช้อนุพันธ์ของเตตระโซล (H_2BDT) เป็นลิแกนด์ในการสังเคราะห์โครงข่ายโลหะอินทรีย์โดยได้มีการเปลี่ยนชนิดของไอออนโลหะอะตอมกลางรวมไปถึง reaction conditions และสามารถเตรียมโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างหลากหลาย ดังแสดงในรูป 2.10 จากการทดลองนี้พบว่าชนิดของไอออนโลหะและปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ เช่น ชนิดของตัวทำละลาย ค่าพีเอชของสารละลาย รวมไปถึงอุณหภูมิที่ใช้การสังเคราะห์มีอิทธิพลในการเกิดโครงข่ายของวัสดุและเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องพิจารณาสำหรับการออกแบบและสังเคราะห์โครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่ต่อไป นอกจากนี้ในอีกสองปีต่อมา (ปี 2008) กลุ่มวิจัยเดิมสามารถเตรียมโครงข่ายโลหะอินทรีย์โดยใช้อนุพันธ์ของไพราโซล (H_2BDP) ได้สำเร็จ ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.10 การสังเคราะห์ MOFs โดยใช้ reaction conditions ที่แตกต่างกันทำให้ได้ลักษณะโครงข่ายที่แตกต่างกัน

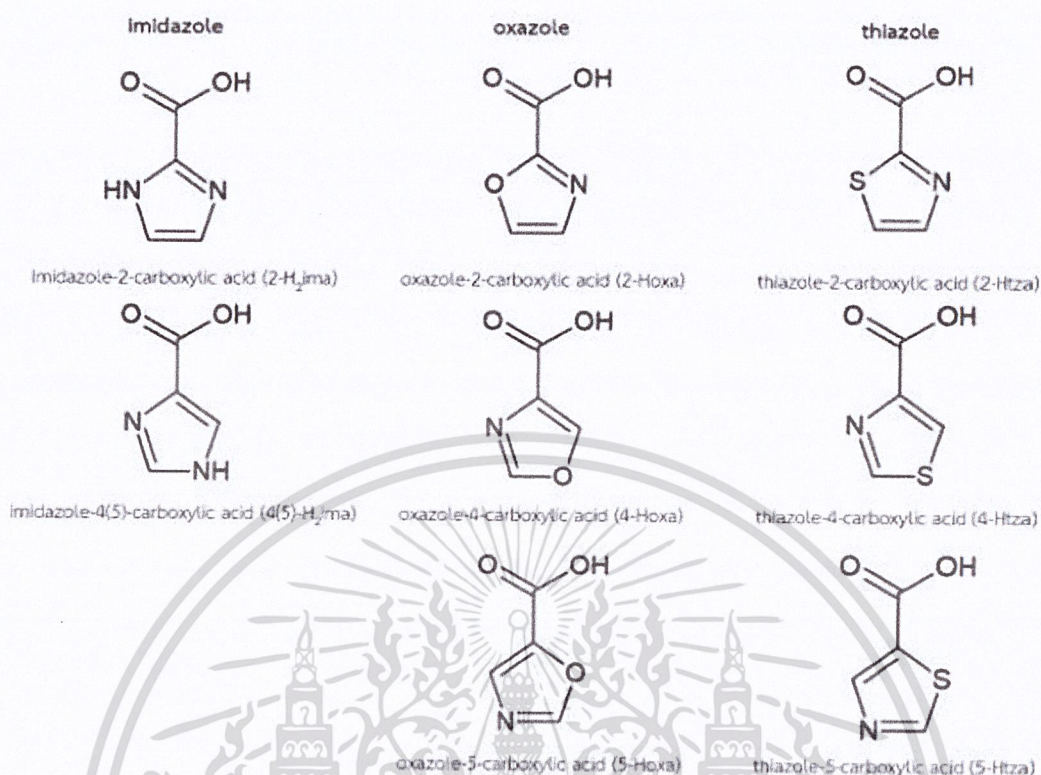


รูปที่ 2.11 การสังเคราะห์ Co-MOF โดยใช้ 1,4-เบนซีนไดไพราโซล (H_2BDP) เป็นตัวเชื่อม

กรดอะโซลคาร์บอกซิลิก (azolecarboxylic acids)

ลิแกนด์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลและลิแกนด์ที่มีไนโตรเจนเป็นอะตอมผู้ให้มักถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์อย่างแพร่หลาย ไม่นานมานี้ลิแกนด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันผสม (mixed functional groups) ก็ถูกนำมาใช้เช่นกันเพราะนอกจากจะได้โครงสร้างที่มีรูพรุนแล้ว ภายในโครงสร้างยังมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ เช่น การใช้เป็นวัสดุกักเก็บหรือแยกแก๊ส การใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การคัดเลือกโมเลกุล เป็นต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนและชนิดของหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนรูพรุน

เมื่อไม่นานมานี้ อนุพันธ์ของกรดอะโซลคาร์บอกซิลิกได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ โครงสร้างของลิแกนด์กลุ่มนี้ประกอบไปด้วยวงอะโซลซึ่งอาจเป็น อิมิดาโซล (imidazole) ออกซะโซล (oxazole) หรือ ไทอะโซล (thiazole) และมีหมู่คาร์บอกซิลิกเชื่อมต่อกับวงอะโซลที่ตำแหน่งที่ 2, 4 หรือ 5 อนุพันธ์ของกรดอะโซลคาร์บอกซิลิกทั้งหมดแสดงในรูปที่ 2.12 ข้อดีในเชิงเคมีโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์กลุ่มนี้คือการที่มีทั้งหมู่คาร์บอกซิลและเฮทเทอโรอะตอมบนวงอะโรแมติกจะช่วยส่งเสริมให้มีรูปแบบการโคออร์ดิเนชันกับไอออนโลหะที่หลากหลาย รวมไปถึงส่งเสริมการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (intermolecular interactions) เช่น พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) อันตรกิริยาไพ-ไพ (π - π stacking interaction) และ อันตรกิริยา $\text{C-H}\cdots\pi$ [50]

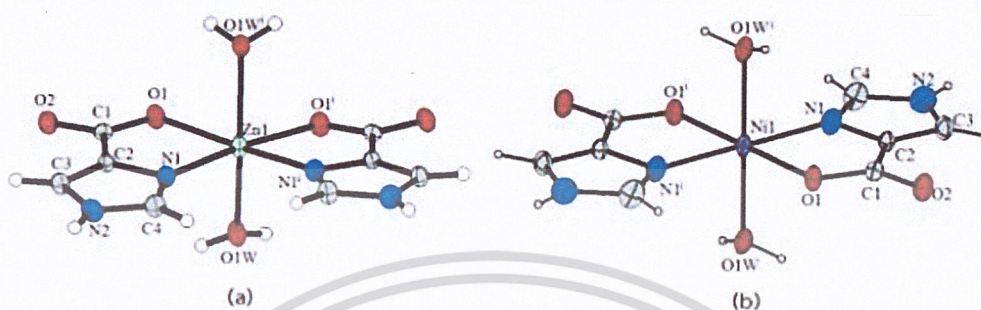


รูปที่ 2.12 โครงสร้างอนุพันธ์ของกรดอะโซลคาร์บอกซิลิก

จากการทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับการใช้อนุพันธ์ของกรดอะโซลคาร์บอกซิลิกในการสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์โดยใช้ฐานข้อมูล Cambridge Structural Database (CSD; version 5.38 up to November 2018) (ตารางที่ 2.2) พบว่ากรดอิมิดาโซล-4-คาร์บอกซิลิก (4-H₂ima) ถูกนำมาใช้มากที่สุดเมื่อเทียบกับอนุพันธ์ตัวอื่น โดยรูปแบบการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์อิมิดาโซล-4-คาร์บอกซิเลต (4-H₂ima) กับไอออนโลหะแทรนซิชัน เช่น ไอออน V⁴⁺ [51, 52] Mn²⁺ [53] Co²⁺ [54, 55] Ni²⁺ [56] Cu²⁺ [57-59] Zn²⁺ [60-62] Tc²⁺ [63] และ Cd²⁺ [64-66] ส่วนใหญ่เป็นแบบ [N,O]-คีเลตตั้ง โดยใช้อะตอมไนโตรเจนที่อยู่บนวงอิมิดาโซลและอะตอมออกซิเจนจากหมู่คาร์บอกซิล เกิดเป็นวงคีเลตแบบห้าเหลี่ยม (5-membered chelating ring) ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันและลิแกนด์ 4-H₂ima แสดงดังรูป 2.13 นอกจากนี้การที่ 4-H₂ima มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งที่ 4 บนวงอิมิดาโซลสามารถส่งเสริมการเกิดพันธะกับไอออนโลหะแบบบริจิจ์ได้ด้วย ดังนั้นโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่ได้จากการใช้ 4-H₂ima เป็นลิแกนด์สามารถเป็นไปได้ทั้งแบบโมเลกุลโดดเดี่ยว (0D discrete molecule) ไปจนถึงโครงข่ายสามมิติ ดังแสดงในรูปที่ 2.14 รูปแบบการโคออร์ดิเนชันที่พบสำหรับลิแกนด์ 4-H₂ima สรุปและแสดงในรูปที่ 2.15 ส่วนในกรณีของลิแกนด์อิมิดาโซล-2-คาร์บอกซิเลต (2-

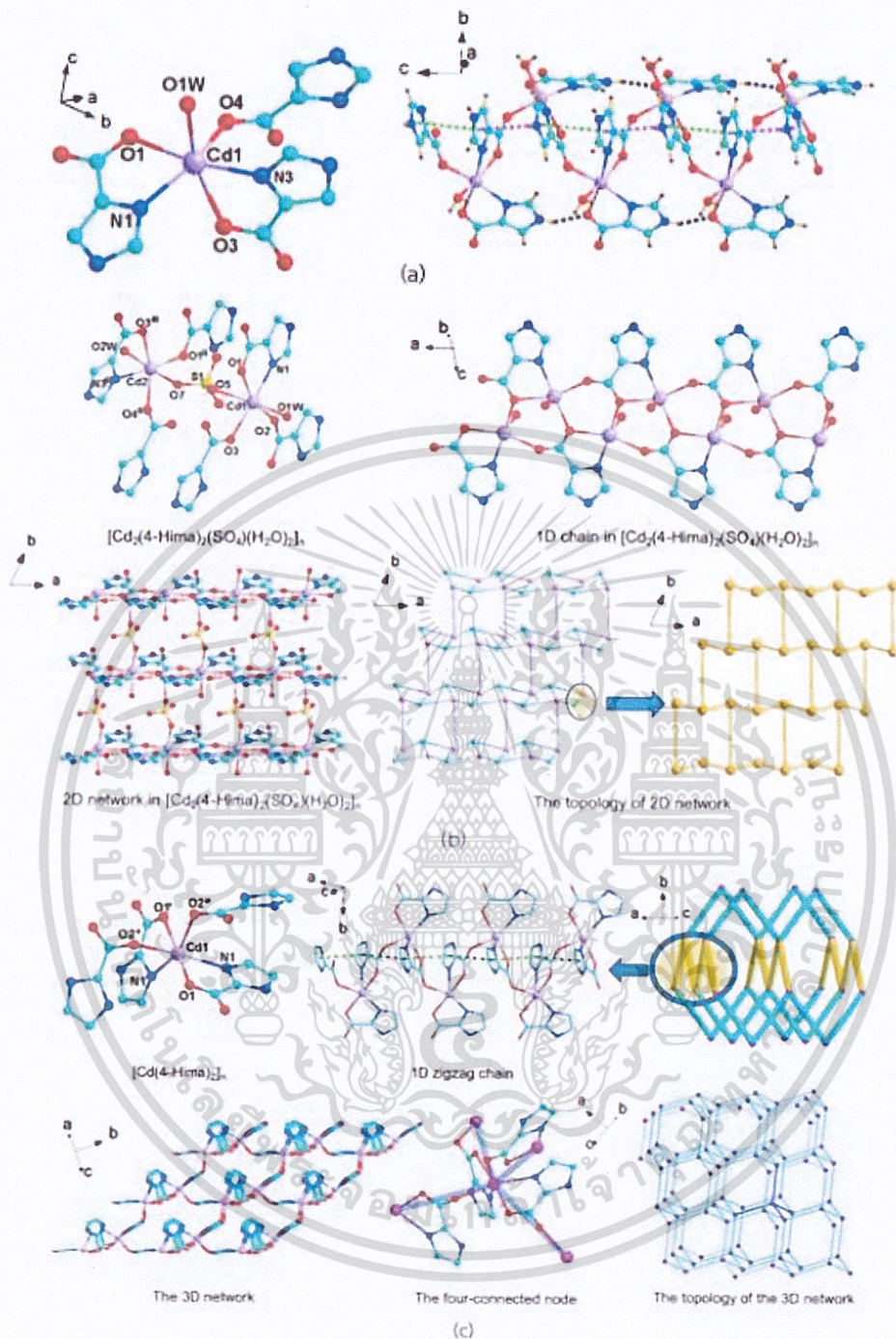
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า H₂ima) รูปแบบของการโคออร์ดิเนชันจะถูกจำกัดเมื่อเทียบกับลิแกนด์ 4-H₂ima เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลิกไม่ว่องไวเท่าที่สังเกตุเห็น อีกทั้งยังมีให้ตัดแบบลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซิลอยู่ตำแหน่งคาร์บอนที่อยู่ระหว่างไนโตรเจนทั้งสองอะตอมของวงอิมิดาโซล ทำให้รูปแบบของการโคออร์ดิเนชันที่พบจากการรายงานโครงสร้างมีแบบเดียวคือแบบ [N,O]-คีเลตตั้ง



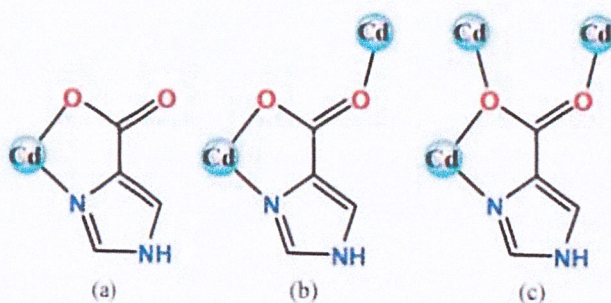
รูปที่ 2.13 ตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่มี 4-Hima⁻ เป็นลิแกนด์และมี (a) Zn²⁺ และ (b) Ni²⁺ เป็นไอออนโลหะอะตอมกลาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



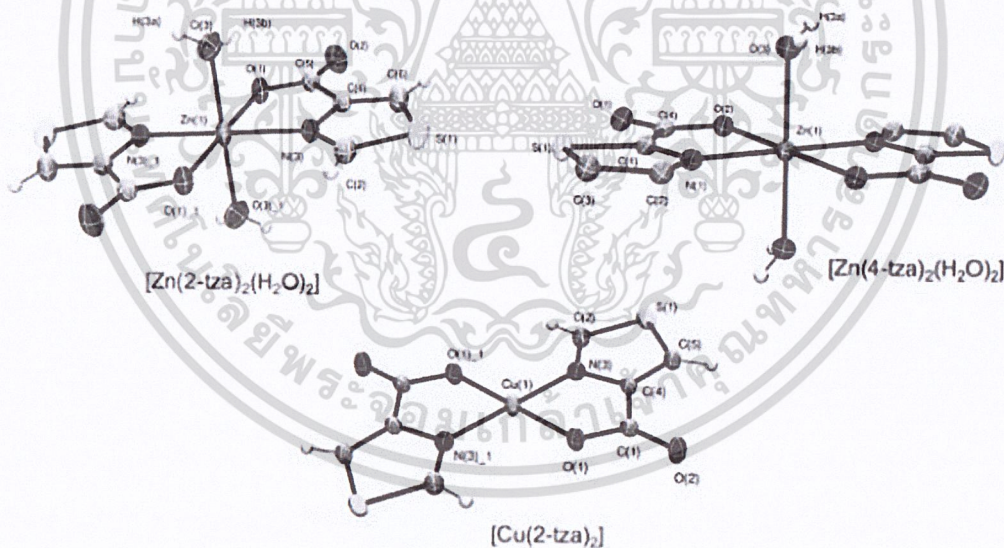
รูปที่ 2.14 ตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่มี 4-Hima⁻ เป็นลิแกนด์และมีรูปแบบการโคออร์ดิเนชันเป็นแบบบริจิจซึ่งทำให้เกิดเป็นโครงข่ายหลายมิติ เช่น (a) $[Cd(4-Hima)(H_2O)]_n$ มีโครงสร้างเป็นแบบเส้นซิกแซก (zigzag chain) 1 มิติ (b) $[Cd_2(4-Hima)_2(SO_4)(H_2O)_2]_n$ มีโครงสร้างเป็นแบบแผ่น (sheet) 2 มิติ และ (c) $[Cd(4-Hima)_2]_n$ มีโครงสร้างเป็นแบบ 3 มิติ [65]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 สรุปรูปแบบการโคออร์ดิเนชันที่พบสำหรับลิแกนด์ 4-Hima⁻

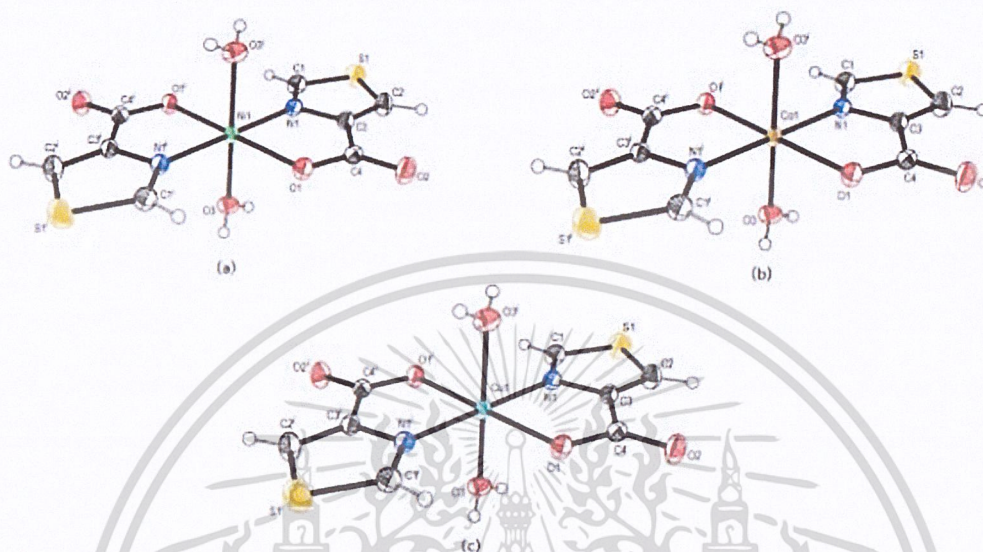
ในปี 2010 Rossin และคณะ [67] ได้รายงานเกี่ยวกับเคมีโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 2-tza⁻ และ 4-tza⁻ กับไอออนโลหะ Cu²⁺ และ Zn²⁺ จากรายงานพบว่าถ้าหมู่คาร์บอกซิลอยู่ที่ตำแหน่งที่ 2 และ 4 บนวงไทอะโซล รูปแบบของการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์จะเป็นแบบ [N,O]-คีเลตตั้ง โดยใช้ อะตอมไนโตรเจนของวงไทอะโซลและอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอกซิล เกิดเป็นวงคีเลตแบบห้า เหลี่ยม (5-membered chelating ring) ที่เสถียร รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลาง Cu²⁺ เป็นแบบ สี่เหลี่ยมแบนราบ ในขณะที่ Zn²⁺ เป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 โครงสร้างของ $[Zn(2-tza)_2(H_2O)_2]$ $[Zn(4-tza)_2(H_2O)_2]$ และ $[Cu(2-tza)_2]$ [67]

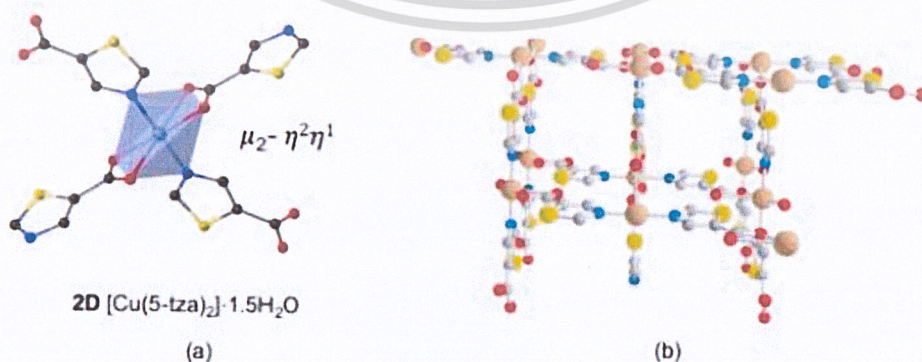
ในปี 2016 Meundaeng และคณะ [68] ได้รายงานเพิ่มเติมเกี่ยวกับเคมีโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 4-tza⁻ กับไอออนโลหะ Ni²⁺ Co²⁺ และ Cu²⁺ จากรายงานพบว่าถ้าหมู่คาร์บอกซิลอยู่ที่ตำแหน่งที่ 4 บนวงไทอะโซล รูปแบบของการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์จะเป็นแบบ [N,O]-คีเลตตั้ง โดยใช้ อะตอมไนโตรเจนของวงไทอะโซลและอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอกซิล เกิดเป็นวงคีเลตแบบห้า เหลี่ยม (5-membered chelating ring) ที่เสถียร รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลาง Ni²⁺ เป็นแบบ สี่เหลี่ยมแบนราบ ในขณะที่ Co²⁺ เป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า และ Cu²⁺ เป็นแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ ดังแสดงในรูปที่ 2.17

เหล็กที่มีเสถียร รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลาง Ni^{2+} Co^{2+} และ Cu^{2+} เป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า ดังแสดงในรูป 2.17



รูปที่ 2.17 โครงสร้างของ (a) $[\text{Ni}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b) $[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ และ (c) $[\text{Cu}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

เมื่อมีการเปลี่ยนตำแหน่งของหมู่คาร์บอกซิลบนวงไพอะโซลจากตำแหน่ง 2 (หรือ 4) ไปเป็นตำแหน่ง 5 พบว่ารูปแบบของการโคออร์ดิเนชันเปลี่ยนจากแบบคิเลตตั้งไปเป็นแบบบริจิจ ในปี 2014 Rossin และคณะ [70] สามารถเตรียมวัสดุโลหะอินทรีย์ของไอออน Cu^{2+} กับลิแกนด์ไพอะโซล-5-คาร์บอกซิเลต (5-tza) มีสูตรโมเลกุลคือ $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ จากการศึกษาทางโครงสร้างพบว่า 5-tza ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมบัพ Cu^{2+} เข้าด้วยกัน โดยมีรูปแบบของการโคออร์ดิเนชันเป็นแบบบริจิจ $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$ เกิดเป็นโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์แบบ 2 มิติ (2D sheet) ซ้อนกันเป็นชั้นๆ ด้วยอันตรกิริยาซูปราโมเลกุล (supramolecular interactions) แสดงดังรูปที่ 2.18

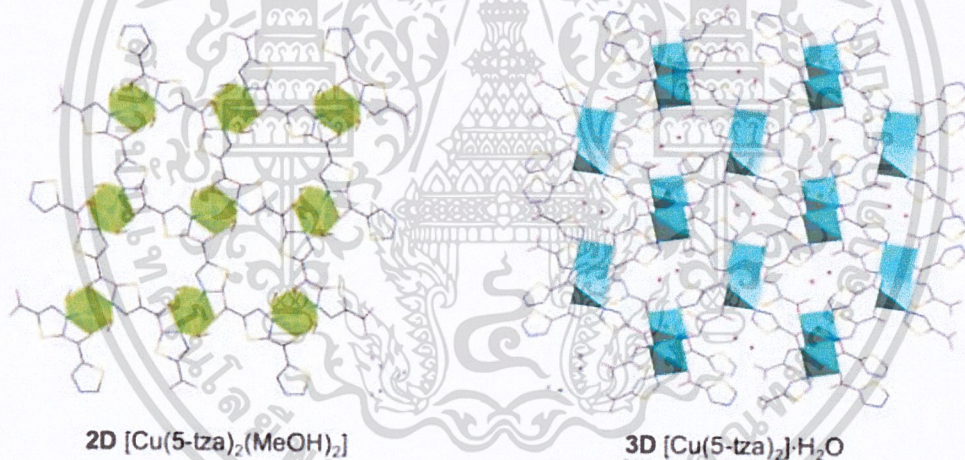


รูปที่ 2.18 (a) รูปแบบของการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 5-tza ในสารประกอบ $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

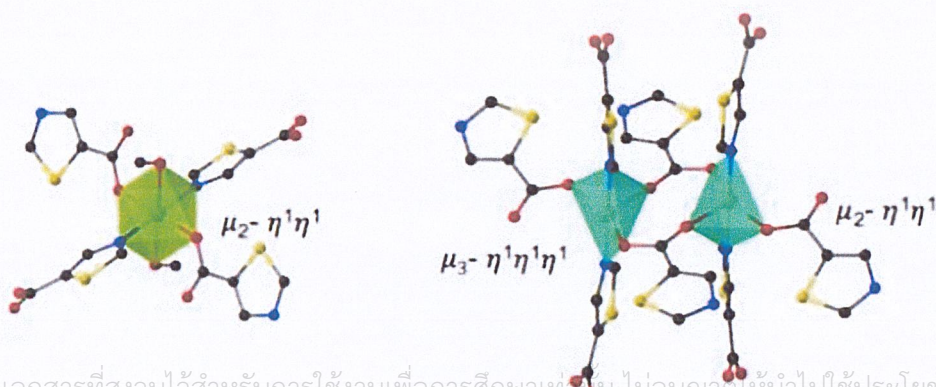
และ (b) โครงสร้างซูปราโมเลกุลแบบ 3 มิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์หรือต้องการนำเอกสารนี้ไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเชิงนโยบายที่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาในปี 2017 Meundaeng และคณะ [69] ทำการออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์โดยใช้ไอออน Cu^{2+} เป็นโลหะอะตอมกลางและ 5-tza^- เป็นลิแกนด์ พบว่าสามารถเตรียมโครงสร้างใหม่ได้ทั้งหมด 2 โครงสร้าง ได้แก่ $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2(\text{MeOH})_2]$ และ $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (รูปที่ 2.18) และรูปแบบของการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ในโครงสร้าง $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2(\text{MeOH})_2]$ เป็นแบบบริจิจ $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ในขณะที่โครงสร้าง $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ พบรูปแบบของการโคออร์ดิเนชัน 2 แบบคือบริจิจ $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ และบริจิจ $\mu_3\text{-}\eta^1\eta^1\eta^1$ ดังแสดงในรูปที่ 2.20 จากการศึกษาทางโครงสร้างยังพบว่า $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2(\text{MeOH})_2]$ และ $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ จัดว่าเป็นโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ 2 มิติและ 3 มิติ ตามลำดับ โดยโครงสร้าง 3 มิตินั้นมีลักษณะเป็นโครงข่ายที่มีรูพรุนและพบรูพรุนมากถึง 60% ของปริมาตรหน่วยเซลล์ โครงสร้างนี้ถูกทดสอบสมบัติการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และพบว่าสามารถดูดซับได้ 9.0%wt [70] จากการรายงานนี้ทำให้สามารถสรุปได้ว่าลิแกนด์ 5-tza^- สามารถเกิดรูปแบบของการโคออร์ดิเนชันได้หลายแบบและทำให้เกิดเป็นโครงสร้างหลายมิติได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์



รูปที่ 2.19 แสดงโครงสร้าง 2 มิติของ $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2(\text{MeOH})_2]$ และ 3 มิติของ $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 2.20 รูปแบบการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 5-tza^- ใน $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2(\text{MeOH})_2]$ และ $[\text{Cu}(5\text{-tza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องพบว่าวัสดุโลหะอินทรีย์ที่มีอนุพันธ์ของกรดอะโซลคาร์บอกซิลิกเป็นองค์ประกอบถูกนำไปใช้งานในหลายด้าน เช่น การใช้งานทางกระบวนการทางแสง (photoluminescence) [57,65] การใช้งานเกี่ยวกับการดูดซับแก๊ส (gas adsorption) [70] และการใช้เป็นสารต้านมะเร็ง (anti-cancer activity) [59] อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงจำนวนโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์กลุ่มนี้เป็นองค์ประกอบที่มีการรายงานมาทั้งหมดยังถือว่ามียังมีปริมาณน้อย เป็นข้อบ่งชี้ถึงความเป็นไปได้สูงที่จะสามารถสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่ที่มีสมบัติพิเศษที่ยังไม่เคยมีการรายงานทางโครงสร้างมาก่อน

ตารางที่ 2.2 สรุปโครงสร้างของรายงานก่อนหน้าสำหรับสารประกอบโลหะทรานซิชันที่ใช้ อนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกเป็นลิแกนด์

ลิแกนด์	สูตรโครงสร้าง	มิติ	โหมดการประสานงาน	อ้างอิง
2-Hima ⁻	[Cd(2-Hima)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[65]
4-Hima ⁻	[VO(4-Hima) ₂ (H ₂ O) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[51,52]
	[Tc(4-Hima) ₂ (CO) ₃ (H ₂ O) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[63]
	[Mn(4-Hima) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[53]
	[Co(4-Hima) ₂ (H ₂ O) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[54,55]
	[Ni(4-Hima) ₂ (H ₂ O) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[56]
	[Cu(4-Hima) ₂]	0	N-โมโนเดนเทต	[59]
	[Cu(4-Hima) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[57,58]
	[Cu(4-Hima)(phen)][Cu(4-Hima)(phen)(NO ₃)]NO ₃ ·H ₂ O	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[59]
	[Zn(4-Hima) ₂ (H ₂ O) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[62]
	[Zn(C ₃₀ H ₂₈ BN ₆)(4-Hima)·CH ₃ OH]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[60]
	[Zn(4-Hima) ₂ (H ₂ O) ₂]·[Zn(4-Hima) ₂ (H ₂ O) ₂]·3H ₂ O	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[61]
	[Cd(4-Hima) ₂] _n	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[64]
	[Cd(4-Hima)(C ₂ O ₄) _{0.5} (H ₂ O) _n]	2	$\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1(\text{OCO})$ และ N	[65]
	[Cd(4-Hima)(H ₂ O) ₂] _n	1	$\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1(\text{OCO})$ และ N	[66]
[Cd ₂ (4-Hima)(SO ₄)(H ₂ O) ₂] _n	2	$\mu_3\text{-}\eta^1\eta^1(\text{OCO})$ และ N	[66]	
[Cd ₂ (4-Hima) ₂] _n	3	$\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1(\text{OCO})$ และ N	[66]	
2-Htza ⁻	[Zn(2-tza) ₂ (H ₂ O) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[67]
4-Htza ⁻	[Cu(4-tza)(H ₂ O) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[67]
	[Zn(4-tza) ₂ (H ₂ O) ₂]	0	[N,O]-คีเลตตั้ง	[67]
5-Htza ⁻	[Cu(5-tza) ₂] _n ·1.5H ₂ O	2	$\mu_1\text{-}\eta^1(\text{OCO})$ และ N	[70]

2.2 ปัจจัยอื่นที่มีผลต่อโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์

ในการออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ นอกจากจะต้องพิจารณาชนิดของโลหะและลิแกนด์ที่ใช้แล้ว ยังมีปัจจัยอื่นที่จะต้องพิจารณาร่วมด้วย ยกตัวอย่างเช่น ไอออนเคาเตอร์ อัตราส่วน

ระหว่างโลหะและลิแกนด์ ตัวทำละลาย อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ค่าพีเอชของสารละลาย และวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้จะมีอิทธิพลต่อพฤติกรรมและการเกิดอันตรกิริยา

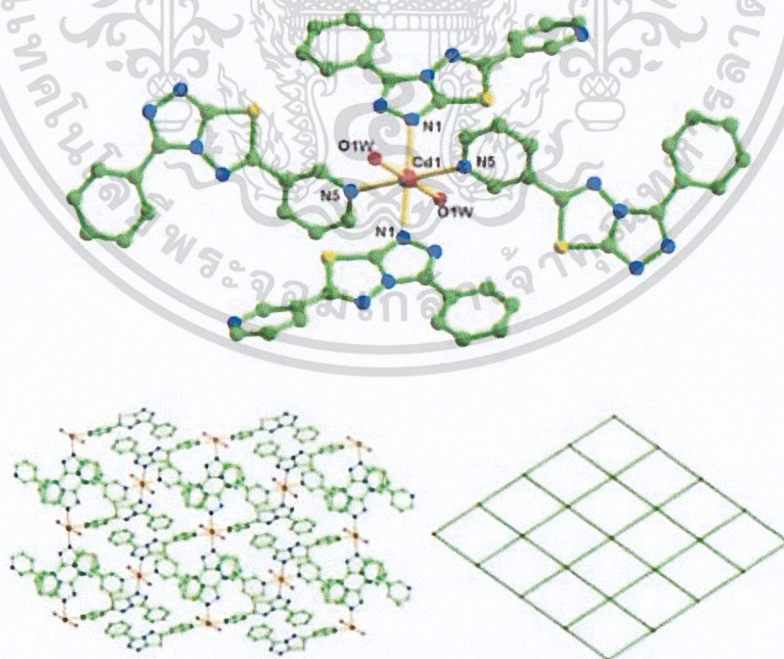
ไม่จำกัดเฉพาะ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์และอาจส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ในที่สุด ตัวอย่างงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่าปัจจัยที่ใช้ในการสังเคราะห์มีผลต่อโครงสร้าง แสดงดังต่อไปนี้

2.2.1 ไอออนเคาเตอร์ (counter ions)

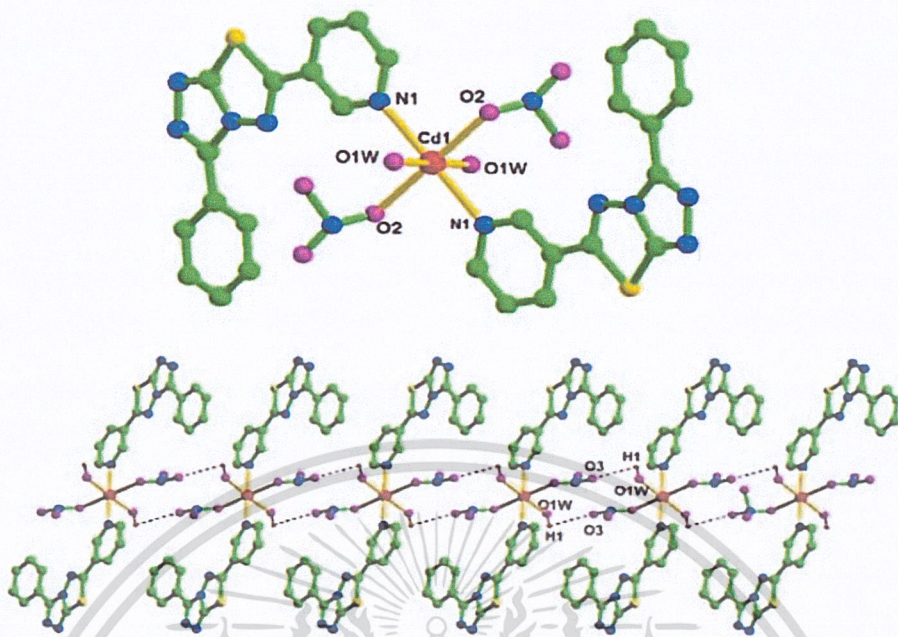
Wang และคณะ [71] สังเคราะห์โครงข่ายโลหะอินทรีย์สองชนิดคือ $\{[\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ และ $[\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ โดยใช้ลิแกนด์ 1,4-Bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)naphthalene (L^2) และใช้โลหะที่มีไอออนเคาเตอร์ต่างชนิดกันคือ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ สำหรับ $\{[\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ Cd^{2+} มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้าโดยเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับอะตอมไนโตรเจน 4 อะตอมจากลิแกนด์ L^2 และอะตอมออกซิเจน 2 อะตอมจากน้ำ เกิดเป็นโครงข่ายสามมิติที่มีความเป็นบวก (3D cationic framework) และมีไอออนเคาเตอร์ ClO_4^- ซึ่งทำหน้าที่ดุลประจุแทรกอยู่ในช่องว่างของโครงข่าย ดังแสดงในรูปที่ 2.21

สำหรับไอออนโลหะ Cd^{2+} ในสารประกอบ $[\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้าเช่นกัน โดยสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับอะตอมไนโตรเจน 2 อะตอมของวงไพริดีนจากลิแกนด์ L^2 2 โมเลกุล อะตอมออกซิเจน 2 อะตอมจากน้ำ และอะตอมออกซิเจน 2 อะตอมจากไอออนไนเตรต (NO_3^-) ดังแสดงในรูป 2.22 จะเห็นว่าไอออนเคาเตอร์ NO_3^- ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ในสารประกอบ $[\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



รูปที่ 2.21 โครงสร้างของ $\{[\text{Cd}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2\}_\infty$

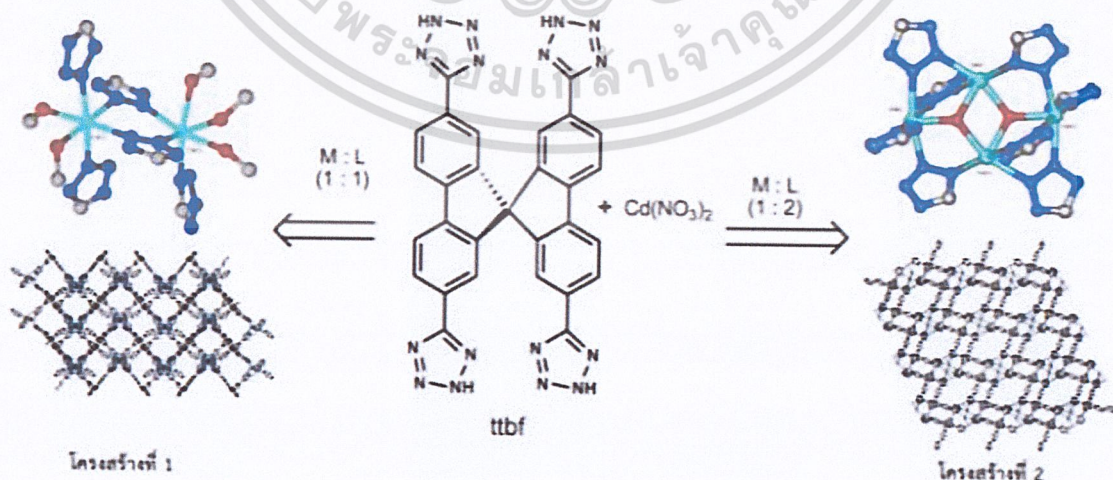
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.22 โครงสร้างของ $[Cd(L^2)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$

2.2.2 อัตราส่วนระหว่างโลหะและลิแกนด์ (metal-ligand ratio)

อัตราส่วนของโลหะและลิแกนด์สารอินทรีย์อาจส่งผลให้เกิดการประสานงานหรือ Secondary Building Units (SBUs) ที่แตกต่างกัน ยืนยันจากการทดลองของ Collins และคณะ [72] ในปี 2008 ที่รายงานเกี่ยวกับการสังเคราะห์ MOFs โดยใช้โลหะ $Cd(NO_3)_2$ และลิแกนด์ tetrakis(tetrazolate) โดยใช้อัตราส่วนโลหะต่อลิแกนด์คือ 1:1 และ 1:2 โครงสร้างที่สังเคราะห์ได้มีความแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.23

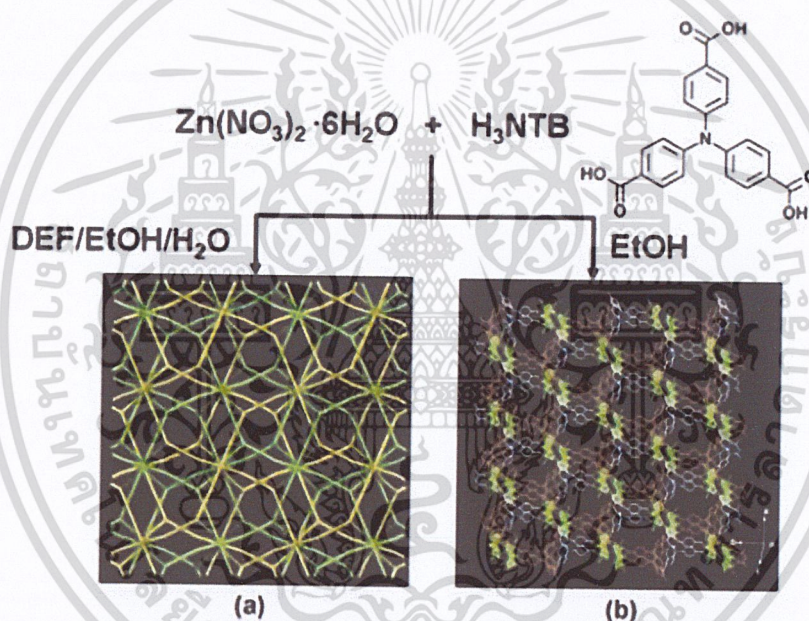


รูปที่ 2.23 โครงสร้างของโลหะและลิแกนด์ในอัตราส่วน 1:1 และ 1:2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 ตัวทำละลาย (solvents)

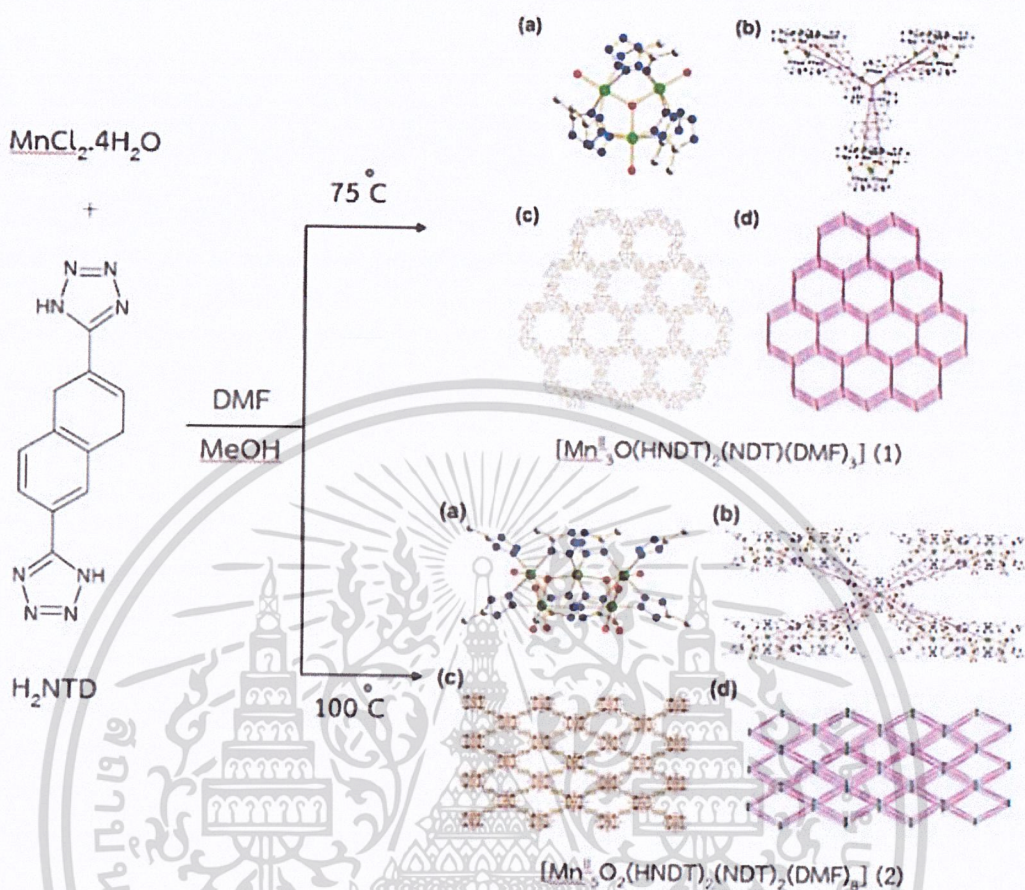
ตัวทำละลายมีผลอย่างมากต่อการก่อตัวและคุณสมบัติของ MOFs โดยทั่วไปแล้วตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูงเช่น Dimethylformamide (DMF) Diesel exhaust fluid (DEF) Dimethylamphetamine (DMA) Methanol (MeOH) และ Ethanol (EtOH) รวมถึงน้ำจะถูกใช้ในการสังเคราะห์ MOFs เพื่อละลายตัวเชื่อมอินทรีย์ที่มีขั้วและเกลือของโลหะ ในปี 2011 Suh และคณะ [73] เตรียม MOFs ชนิดใหม่จาก $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และลิแกนด์ H_3NTB (4,4',4''-nitrilotrisbenzoic acid) ในตัวทำละลายผสมระหว่าง DEF EtOH และน้ำ และในตัวทำละลาย EtOH อย่างเดียวพบว่า $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และ H_3NTB (4,4',4''-nitrilotrisbenzoic acid) ละลายได้ดีในตัวทำละลาย EtOH อย่างเดียว เกิดเป็นโครงตาข่าย 3 มิติของ $[Zn_3(NTB)_2(EtOH)_2]_n \cdot 4_n EtOH$ ดังแสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 ความแตกต่างของผลึกโลหะ Zn^{2+} และลิแกนด์ H_3NTB ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน (a) โครงสร้างของ $[Zn_4O(NTB)_2]_n \cdot 3_n DEF_{3n} EtOH$ ในตัวทำละลายผสม DEF/EtOH/H₂O (5:3:2, v/v) และ (b) โครงสร้างของ $[Zn_3(NTB)_2(EtOH)_2]_n \cdot 4_n EtOH$ ในตัวทำละลาย EtOH

2.2.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (synthetic temperature)

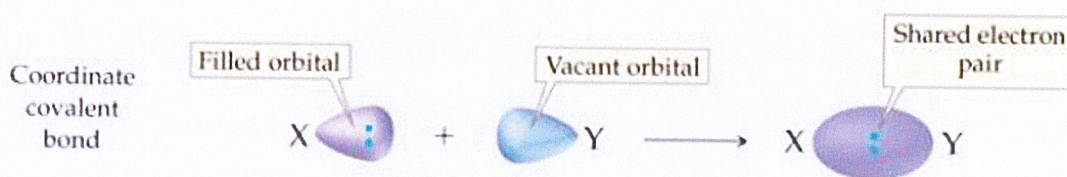
อุณหภูมิเป็นอีกปัจจัยที่มีผลต่อการเจริญเติบโตของผลึก โดยอุณหภูมิที่แตกต่างกันจะส่งผลให้เกิดการประสานงานระหว่างโลหะและตัวเชื่อมที่แตกต่างกัน ในปี 2011 Jeong และคณะ [74] สังเคราะห์ MOFs โดยใช้ tetraazole derivative (H_2NTD) และ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ในตัวทำละลายผสมระหว่าง DMF และ MeOH โดยสังเคราะห์ในอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ผลึกที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ $[Mn_3O(HNDT)_2(NDT)(DMF)_3]$ ที่อุณหภูมิ $75^\circ C$ และ $[Mn_5O_2(HNDT)_2(NDT)_2(DMF)_8]$ ที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ ซึ่งมีโครงสร้างที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.25 ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 แสดงโครงสร้างของโลหะและลิแกนด์ที่สังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิ 75°C และ 100°C

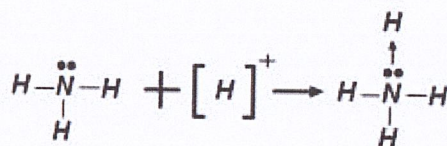
2.3 พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ (coordinate covalent bond)

เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอมของธาตุชนิดหนึ่งให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนกับอีกอะตอมหนึ่งเพื่อแชร์อิเล็กตรอนร่วมกัน หรือเรียกง่าย ๆ ว่าเป็นการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันโดยที่อิเล็กตรอนนั้นมาจากอะตอมใดอะตอมหนึ่ง มีความแข็งแรงเท่ากับพันธะโควาเลนต์อื่นๆ ซึ่งมีการแชร์อิเล็กตรอนร่วมกัน ตัวอย่างเช่น แอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ซึ่งเกิดจาก $\text{H}^+ + \text{NH}_3$ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น NH_4^+ โดย N เป็นฝ่ายให้คู่อิเล็กตรอนกับ H ในการสร้างพันธะ ดังแสดงในรูปที่ 2.27

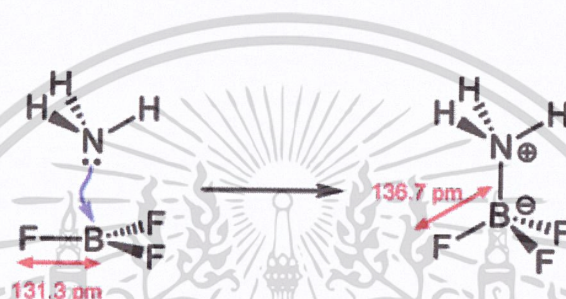


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่ให้คนอื่นดูหรือใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 รูปที่ 2.26 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ของแอมโมเนีย

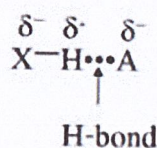


รูปที่ 2.28 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ของแอมโมเนียและโบรอนไตรฟลูออไรด์

2.4 อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (intermolecular interactions)

2.4.1 พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond)

พันธะไฮโดรเจนเป็นหนึ่งในปฏิกิริยาพื้นฐานที่สุดในชีววิทยาและเคมี โดยมีความเสถียรมากเป็นพิเศษ ($1-40 \text{ kcal/mol}^{-1}$) [75] ในช่วงทศวรรษ 1930s มีความสนใจศึกษาแรงกระทำระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนที่ทำให้สารมีสมบัติเฉพาะ ซึ่งแรงกระทำนี้ไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์แต่อย่างใด ต่อมาในปี ค.ศ. 1960 มีการกำหนดนิยามของพันธะไฮโดรเจนขึ้นมาโดยสรุปได้ว่า "พันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชัน X-H และอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม A ในโมเลกุลเดียวกันหรือต่างโมเลกุลกันเมื่อ (1) มีหลักฐานที่แสดงว่ามีการเกิดพันธะเกิดขึ้น (การรวมตัวกัน หรือการคีเลต) (2) มีหลักฐานที่แสดงได้ว่าพันธะที่เกิดขึ้นใหม่นี้มีการเชื่อมระหว่าง A-H และ B โดยต้องผ่านอะตอมของไฮโดรเจนที่สร้างพันธะกับ A เรียบร้อยแล้ว" หรือพูดง่าย ๆ ว่า พันธะไฮโดรเจนจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีอะตอม H อยู่ระหว่าง A และ X



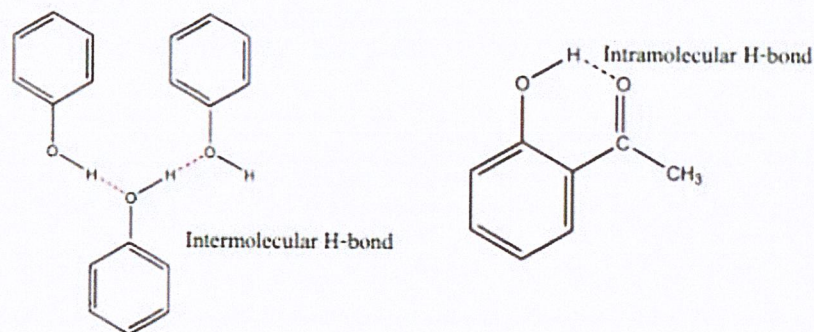
X = hydrogen donor (D)

A = hydrogen acceptor (A)

รูปที่ 2.29 การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชัน X-H และอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ การใช้งานเพื่อการค้าโดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.30 แสดงการเกิดพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลเดียวกันและต่างโมเลกุล

อย่างไรก็ตามพันธะไฮโดรเจนมีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะไอออนิก พันธะโลหะ และพันธะโควาเลนต์ แต่พันธะไฮโดรเจนมีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพในวัสดุเช่น โครงสร้างของผลึก ความหนืด การเกิดปฏิกิริยา และสี นอกจากนี้พันธะไฮโดรเจนยังมีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตเนื่องจากการจับกันของคู่เบสระหว่างสาย DNA อาศัยพันธะไฮโดรเจน พันธะไฮโดรเจนสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทได้แก่ พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงปานกลางและพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน

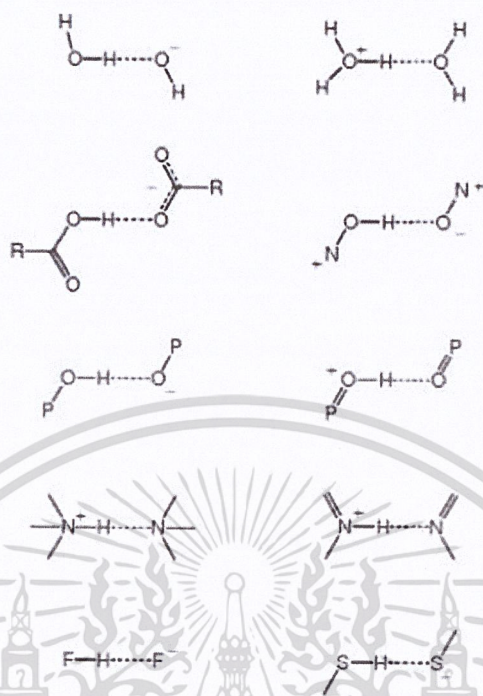
ตารางที่ 2.3 เกณฑ์ที่ใช้ในการแบ่งประเภทของพันธะไฮโดรเจน

	แข็งแรง	แข็งแรงปานกลาง	อ่อน
ตัวอย่าง	[F-H...F] ⁻	N-H...O=C	C-H...O
พลังงาน (kcal/mol ⁻¹)	15 - 40	4 - 15	< 4
IR, V _s	>25%	5 - 25%	< 5%
Δ(X-H), Å	0.05 - 0.2	0.01 - 0.05	5 < 0.01
H...A (Å)	1.2 - 1.5	1.5 - 2.2	2.0 - 3.0
X...A (Å)	2.2 - 2.5	2.5 - 3.2	3.0 - 4.0
Shorter than van der Waals	100%	~100%	30 - 80%
Effect on crystal packing	Pronounced	Distinctive	Variable

พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง (strong hydrogen bond)

พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงเกิดขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชัน X-H และอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม A ในโมเลกุลเดียวกันหรือต่างโมเลกุลกัน อะตอม A และ X มักจะเป็น N, O, และ F ที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง โดย X-H...A และ X...H-A จะต้องมีพลังงานใกล้เคียงกัน X-H และ H-A จะต้องมี pK_a

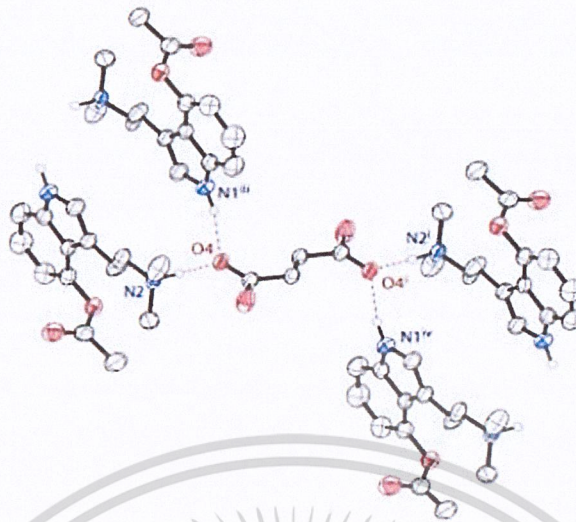
ใกล้เคียงกันในแง่ของความเป็นกรด [76] แม้ว่าพลังงานของพันธะไฮโดรเจนธรรมดาจะอยู่ที่ 5 kcal/mol⁻¹ แต่ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนเหล่านี้อาจเป็น ≥ 10 kcal/mol⁻¹ สำหรับทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.31 ตัวอย่างพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงเกิดขึ้นระหว่าง X-H และอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม A ในโมเลกุลเดียวกันหรือต่างโมเลกุลกัน อะตอม A และ X มักจะเป็นอะตอมที่ EN สูง

พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงปานกลาง (moderate hydrogen bond)

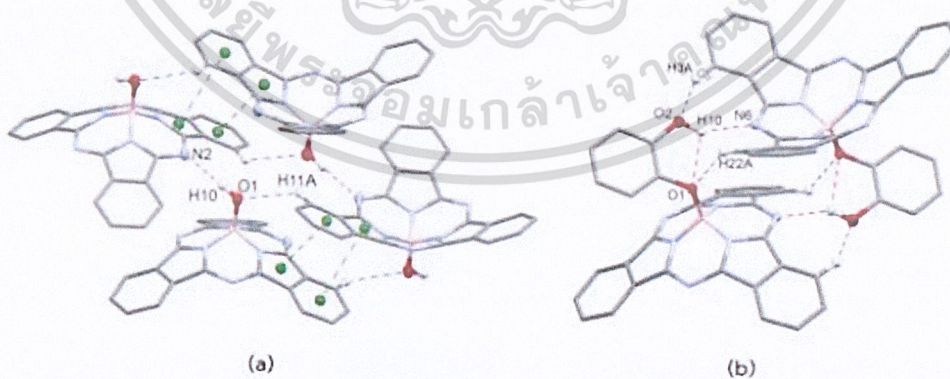
พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงปานกลางหรือที่รู้จักกันทั่วไปว่าเป็นพันธะไฮโดรเจนแบบปกติ มักพบได้ทั่วไปในธรรมชาติ เกิดขึ้นระหว่างอะตอม X ที่เป็นกลางกับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนอย่างน้อยหนึ่งคู่ มักพบได้ในอะตอมไนโตรเจนและออกซิเจน สำหรับพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงปานกลาง มุม X-H สามารถเปลี่ยนแปลงได้ในช่วง $130-180^\circ$ ความยาวของ X...A อยู่ในช่วง $2.5-3.2 \text{ \AA}$ และมีพลังงานระหว่าง $4 - 15 \text{ kcal/mol}^{-1}$



รูปที่ 2.32 พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงปานกลางในโมเลกุลของ bis(4-acetoxy-N,N-dimethyl-tryptammonium)

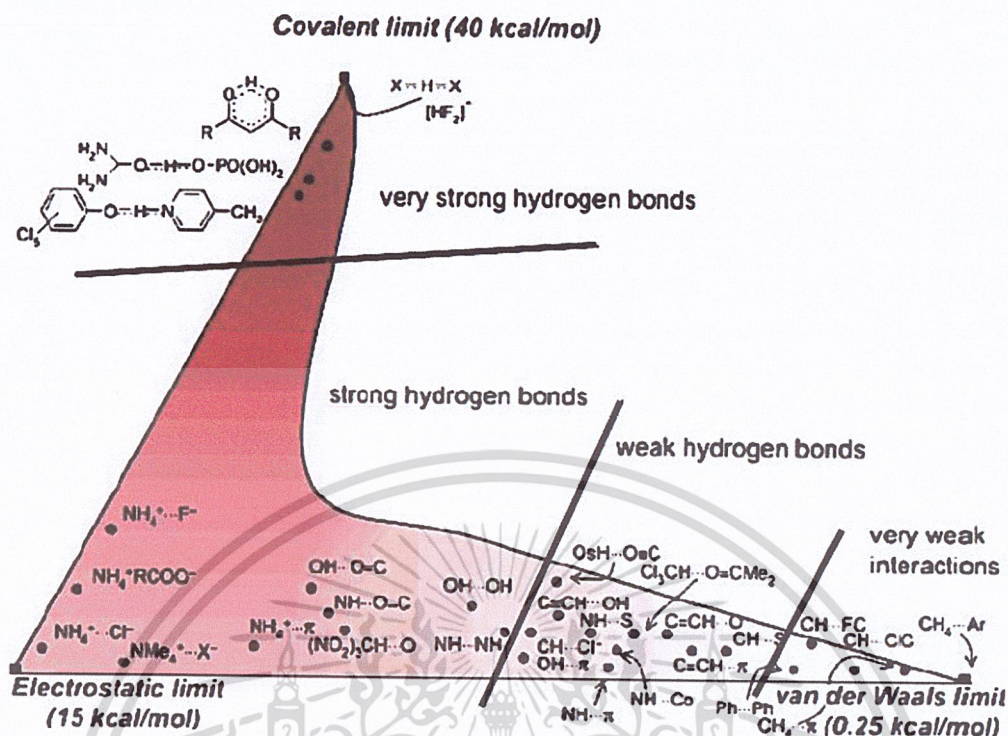
พันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน (weak hydrogen bond)

พันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน เป็นสิ่งที่น่าสนใจในช่วงหลายปีที่ผ่านมาในหลายสาขาโดยเฉพาะอย่างยิ่งเคมีเชิงโครงสร้าง ชีววิทยาโครงสร้าง และวิทยาศาสตร์เภสัชกรรม หลักฐานทางการทดลองและเชิงทฤษฎีจำนวนมากยืนยันว่าพันธะไฮโดรเจนเช่น $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{NH}\cdots\pi$, $\text{CH}\cdots\pi$ และแม้กระทั่งพันธะ $\text{OH}\cdots\text{โลหะ}$ มีบทบาทที่โดดเด่นในการกำหนดโครงสร้างโมเลกุลและสถาปัตยกรรมโมเลกุล กลุ่มสารประกอบที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนอินทรีย์ ระบบอินทรีย์และชีวภาพอินทรีย์ รวมถึง DNA และโปรตีน



รูปที่ 2.33 การจัดบรรจุโมเลกุลของ (a) HO-BsubPc (b) o-HOPhO-BsubPc โดยมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงแสดงเป็นเส้นประสีแดง พันธะไฮโดรเจนแบบอ่อนแสดงเป็นเส้นประสีน้ำเงิน และพันธะ π - π แสดงเป็นเส้นประสีเขียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



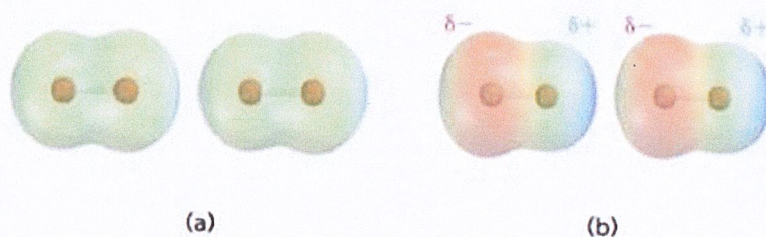
รูปที่ 2.34 ตัวอย่างพันธะไฮโดรเจนประเภทต่างๆ

2.4.2 แรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals forces)

เป็นแรงยึดเหนี่ยวภายในหรือระหว่างโมเลกุลโคเวเลนต์ให้อยู่ด้วยกัน มีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะไฮโดรเจน สามารถแบ่งได้สามประเภทคือ แรงลอนดอน แรงดึงดูดระหว่างขั้ว แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว

แรงลอนดอน (London dispersion forces)

เป็นแรงที่มีความแข็งแรงน้อยที่สุดในชนิดของแรงแวนเดอวาลส์ โดยปกติโมเลกุลที่ไม่มีขั้วจะประพฤติตัวเป็นกลาง แต่ในบางครั้งอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปรวมอยู่ด้านใดด้านหนึ่งของอะตอมหรือโมเลกุลทำให้เกิดสภาพขั้วชั่วคราวขึ้น โดยตำแหน่งที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปรวมกันจะเกิดสภาพที่เป็นประจุลบ และตำแหน่งที่ไม่มีอิเล็กตรอนจะเกิดสภาพประจุที่เป็นบวก โมเลกุลที่มีสภาพขั้วแบบชั่วคราวสามารถเหนี่ยวนำทำให้โมเลกุลในสภาวะปกติมีสภาพขั้วโดยที่ตำแหน่งที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นมีประจุเป็นลบจะไปผลักอิเล็กตรอนของอีกโมเลกุลให้ไปอยู่ด้านตรงข้ามทำให้เกิดอีกโมเลกุลมีสภาพขั้วชั่วคราวอีกโมเลกุล ทำให้โมเลกุลทั้งสองมีประจุบวกและลบเรียกว่า Polarizability และเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกและลบ แรงลอนดอน จะเพิ่มขึ้นตามขนาดของโมเลกุล (น้ำหนักโมเลกุล)



รูปที่ 2.35 การเกิดแรงลอนดอน (a) โมเลกุลไม่มีขั้ว (b) อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา การกระจายของอิเล็กตรอนที่บริเวณต่างๆในอะตอมในขณะใดขณะหนึ่งอาจเท่ากัน ทำให้โมเลกุลเกิดความมีขั้วขึ้นและไปเหนี่ยวนำให้โมเลกุลที่อยู่ถัดไปมีขั้วด้วย

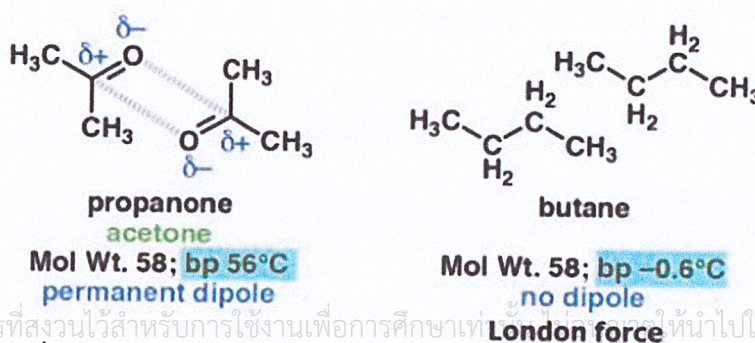
แรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Dipole-dipole forces)

เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอันเนื่องมาจากแรงกระทำระหว่างขั้วบวกกับขั้วลบของโมเลกุลที่มีขั้ว โดยโมเลกุลจะเอาด้านที่มีประจุตรงข้ามกันหันเข้าหากัน ตามแรงดึงดูดทางประจุ เช่น H_2O HCl H_2S และ CO เป็นต้น



รูปที่ 2.36 แรงดึงดูดระหว่างขั้วของโมเลกุลน้ำ (H_2O)

เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับแรงดึงดูดระหว่างขั้วกับแรง โดยที่โมเลกุลมีขนาดพอกัน พบว่าแรงดึงดูดระหว่างขั้วมีความแข็งแรงมากกว่า ดังตัวอย่างของ อะซิโตน มีจุดเดือดเท่ากับ $56\text{ }^{\circ}C$ กับ บิวเทน (butane) มีจุดเดือดเท่ากับ $-0.6\text{ }^{\circ}C$ (พิจารณาจากสารประกอบที่มีจุดเดือดสูงกว่าต้องมีแรงระหว่างโมเลกุลมากกว่า)

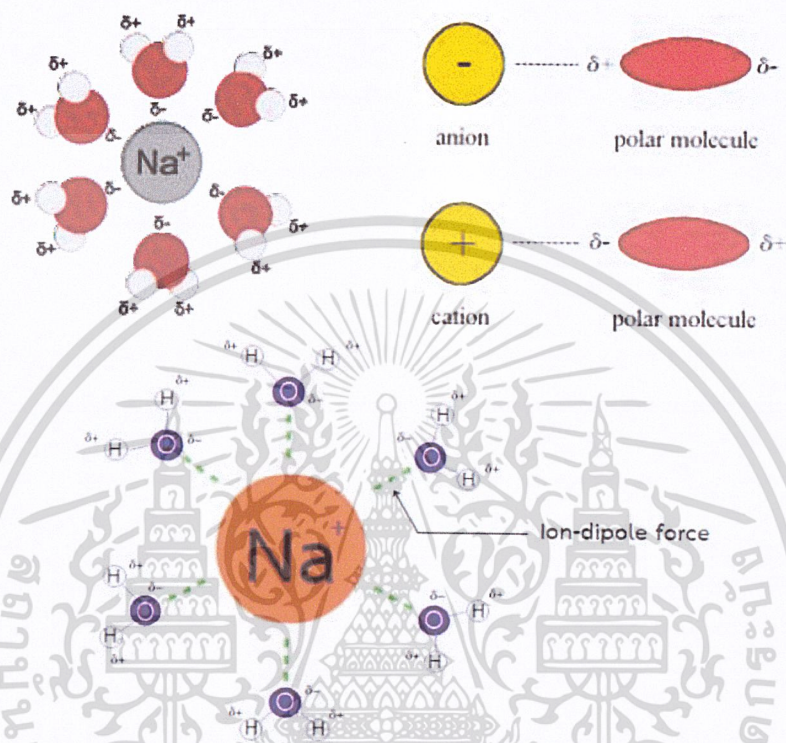


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

รูปที่ 2.37 การเปรียบเทียบระหว่างแรงดึงดูดระหว่างขั้วกับแรงลอนดอน

แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว (Ion-dipole forces)

เป็นแรงที่เกิดจากไอออนกับสารประกอบที่มีขั้ว เป็นแรงที่มีความแข็งแรงมากกว่าแรงระหว่างขั้ว โมเลกุลจะเอาด้านที่มีประจุตรงข้ามกันหันเข้าหากัน ตามแรงดึงดูดทางประจุ



รูปที่ 2.38 แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว

2.5 การวิเคราะห์พื้นผิวแบบ Hirshfeld (Hirshfeld surface analysis)

พื้นผิว Hirshfeld (Hirshfeld surface) เป็นการอธิบายถึงพื้นที่ของโมเลกุลในผลึก (molecular surface) สามารถให้ข้อมูลที่น่าสนใจเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนในโครงสร้างผลึก Hirshfeld surface ถูกเสนอครั้งแรกในบทความของ F.L. Hirshfeld [77] ซึ่งบทความนี้ถูกนำไปใช้อ้างอิงมากถึง 800 ครั้ง การคำนวณเกี่ยวกับ Hirshfeld surface จะได้จากการกำหนดฟังก์ชันน้ำหนัก (weight function) สำหรับแต่ละอะตอมในโมเลกุลตามสมการที่ 1

$$w_a(r) = \rho_a^{\text{at}}(r) / \sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i^{\text{at}}(r)$$

สมการที่ 1

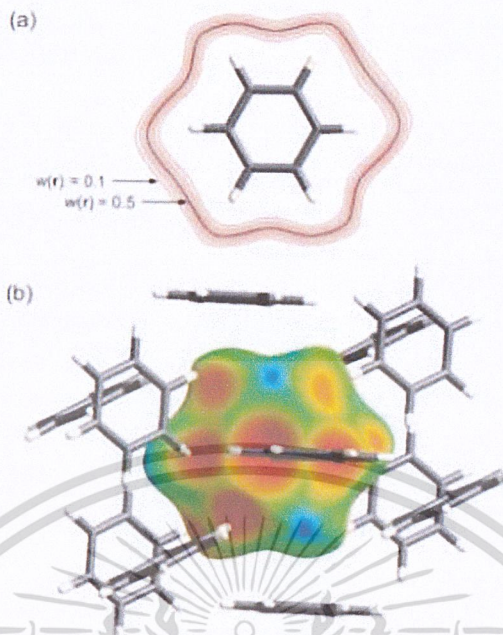
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย $\rho_a^{\text{at}}(\mathbf{r})$ คือค่าความหนาแน่นอะตอมเฉลี่ยของโมเลกุล ส่วนความหนาแน่นอิเล็กตรอนของส่วนประกอบของอะตอม (atomic fragment) จะกำหนดได้จากสมการที่ 2 โดย $\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r})$ คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุล (molecular electron density)

$$\rho_a(\mathbf{r}) = w_a(\mathbf{r})\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}) \quad \text{สมการที่ 2}$$

ถึงแม้ว่าสมการนี้จะดูง่ายแต่ความจริงแล้วมีความซับซ้อนในการตีความมากสำหรับผู้ที่ไม่ค่อยคุ้นเคยเกี่ยวกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามอาจอธิบายได้ว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในอะตอมจะสูงมากเมื่ออยู่ใกล้กับนิวเคลียส และจะจางลงไปในแบบเลขชี้กำลัง (exponentially) เมื่อระยะห่างเพิ่มมากขึ้น ซึ่งฟังก์ชันน้ำหนักของอะตอม a ซึ่งคือ $w_a(\mathbf{r})$ ในสมการที่ 1 จะเป็นฟังก์ชันสเกลาร์ (scalar function) ต่อเนื่องในสามมิติโดยจะมีค่าเท่ากับ 1.0 ที่นิวเคลียส a และมีค่าเป็นศูนย์ที่ระยะไกลออกไปจากนิวเคลียส เนื่องจากตัวส่วนในสมการที่ 1 เป็นผลรวมความหนาแน่นอิเล็กตรอนเฉลี่ยของโมเลกุล ผลรวมของฟังก์ชันน้ำหนัก (weight function) ของอะตอมทุก ๆ จุดในพื้นที่จึงเท่ากัน ดังนั้นผลรวมของส่วนต่าง ๆ ของอะตอม $\rho_a(\mathbf{r})$ ในสมการที่ 2 จึงเท่ากับ $\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r})$ ซึ่งหมายความว่า การแบ่งพาร์ติชันของ Hirshfeld (Hirshfeld's partitioning scheme) ใช้พื้นที่ทั้งหมดจริงแต่ส่วนของอะตอม (atomic fragments) จะเกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงคำนิยามฟังก์ชันน้ำหนัก $w_a(\mathbf{r})$ ขึ้นมาใหม่โดยให้ฟังก์ชันน้ำหนักจะคำนวณได้จากเศษส่วนของผลรวมของความหนาแน่นของอะตอมในโมเลกุลที่เราสนใจ (promolecule) กับผลรวมของความหนาแน่นของอะตอมในผลึก (procrystal) (สมการที่ 3) จะได้ว่า การแบ่งพาร์ติชันเริ่มต้น $w_a(\mathbf{r})$ เป็นฟังก์ชันต่อเนื่องซึ่งโดยมีค่าระหว่าง 0 และ 1

$$\begin{aligned} w_A(\mathbf{r}) &= \frac{\sum_{i \in \text{molecule A}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})}{\sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})} \\ &= \rho_{\text{promolecule}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad \text{สมการที่ 3}$$



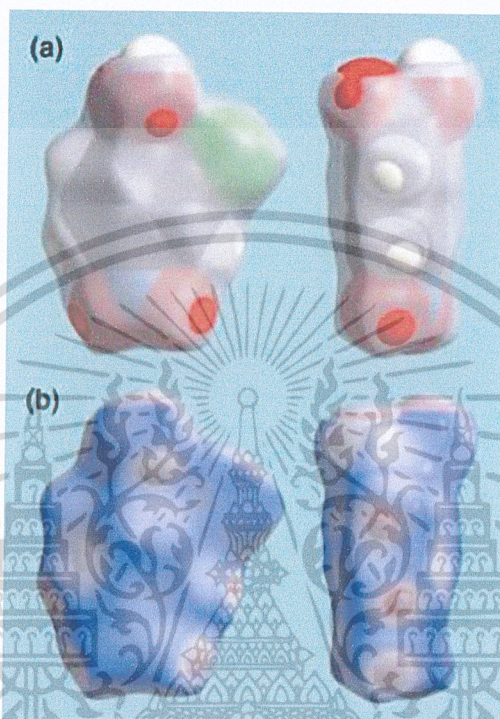
รูปที่ 2.39 (a) เส้นรูปร่าง (contours) ของ $V_e(r)$ รอบโมเลกุลของเบนซีนในผลึก (b) Hirshfeld surface ของเบนซีนจับคู่กับ d_e (ตารางที่ 2.4) วาดที่ $V_e(r) = 0.5$ (เส้นสีดำ)

รูปที่ 2.39 a แสดงเส้นรูปร่างของ $V_e(r)$ ที่ค่าต่างๆ ระหว่าง 0 ถึง 1 รอบโมเลกุลของเบนซีน (benzene) ในผลึก โดยเส้นรูปร่างนี้จะอยู่ชิดกับรอบโมเลกุลคล้ายๆกับพื้นผิวแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals surface) ของโมเลกุล สิ่งที่น่าสนใจก็คือพื้นผิวของโมเลกุลที่มีชื่อเฉพาะเรียกว่า Isosurface หรือเรียกอีกอย่างว่า Hirshfeld surface สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนโมเลกุลทั้งหมดที่อยู่ล้อมรอบโมเลกุลที่เราสนใจ โดยพื้นที่ (surface) ของแต่ละโมเลกุลเหล่านั้นจะไม่มีทางซ้อนทับกันเนื่องจากกลไกตามธรรมชาติของฟังก์ชันน้ำหนัก รูป 2.39 (b) แสดง Hirshfeld surface ของโมเลกุลเบนซีนที่ $V_e(r) = 0.5$ ที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลเบนซีนรอบๆ ทั้งหมด 12 โมเลกุลในโครงสร้างผลึก สำหรับการวิเคราะห์และการคำนวณ Hirshfeld surface จะอาศัยการใช้โปรแกรมชื่อ CrystalExplorer 17.5 [78]

2.5.1 ความแตกต่างระหว่าง Hirshfeld surface กับผิวโมเลกุลทั่วไป

โดยทั่วไปนักเคมีจะใช้พื้นผิวของโมเลกุลในการสร้างภาพ รวมไปถึงการดูขนาดและรูปร่างของโมเลกุล โดยมีตั้งแต่ Common Fused Sphere Van der Waals (หรือ CPK) และ Smoothed Connolly Surfaces ซึ่งใช้การกำหนดรัศมีอะตอมที่เหมาะสม Mitchell และคณะ [79] เปรียบเทียบปริมาตรและพื้นที่ผิวของ CPK และ promolecular surfaces ที่ได้จาก *ab initio* electron density สรุปได้ว่า promolecular surface ที่อะตอมไฮโดรเจนหดตัว (contracted hydrogen atoms) จะให้ผลลัพธ์ที่สอดคล้องกับค่า *ab initio* อย่างมาก การใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อะตอมไฮโดรเจนหดตัว (เช่น ใช้เลขชี้กำลังการโคจรที่ 1.24 au แทนที่จะเป็น 1.00 au สำหรับอะตอมเดียว) จะช่วยให้

นั้นมีความสำคัญและสะท้อนถึงความรู้ที่เรามีเกี่ยวกับพันธะทางเคมีในการหดตัวของไฮโดรเจน (contraction of hydrogen) ซึ่งจำกัดความเดียวกันของ promolecule จะใช้ในการคำนวณ Hirshfeld surfaces ในสมการที่ 3



รูปที่ 2.40 (a) การเปรียบเทียบระหว่าง CPK (รัศมี vdW ที่ 1.20, 1.70, 1.55, 1.50 และ 1.75 Å สำหรับ H, C, N, O และ Cl) และ Hirshfeld surface (สีเทาโปร่งใส) สำหรับโมเลกุลของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic และ (b) การเปรียบเทียบระหว่าง Hirshfeld surface และ isosurface ของโมเลกุลเดียวกัน

รูปที่ 2.40 เป็นการเปรียบเทียบพื้นผิว Hirshfeld กับพื้นผิวอื่นๆ ได้แก่ พื้นผิว CPK และ isosurface โดยทำการซ้อนทับพื้นผิวแต่ละชนิดเพื่อให้เห็นภาพชัดเจน จากรูปจะเห็นว่าพื้นผิว Hirshfeld ห่อหุ้ม (envelop) อะตอมในโมเลกุลคล้ายกับพื้นผิว CPK และ isosurface ยกเว้นอะตอมที่เกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลข้างเคียง กล่าวคือถ้ามีอะตอมในโมเลกุลที่สนใจเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่นที่อยู่ข้างเคียง เช่น อะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอกซิลและอะตอมไฮโดรเจนที่อยู่บนวงอะโรแมติก ปริมาตรของอะตอมเหล่านี้จะปรากฏในพื้นผิว CPK แต่จะไม่ปรากฏในพื้นผิว Hirshfeld (รูป 2.40 a) ซึ่งจุดนี้เป็นจุดที่พื้นผิว Hirshfeld แตกต่างจากพื้นผิวชนิดอื่น และเป็นพื้นผิวที่ให้ข้อมูลที่สำคัญเกี่ยวกับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (intermolecular forces) ระหว่างโมเลกุลได้ดีมาก อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld ยังมีข้อมูลจำอยู่ เช่น โครงสร้างผลึกนั้นต้องมีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสมบูรณ์ อะตอมไฮโดรเจน และโมเลกุลตัวทำละลายจะต้องอยู่ในตำแหน่งที่ถูกต้อง หลีกเลี่ยงการใช้โครงสร้างที่มีความผิดปกติ (disordered structure)

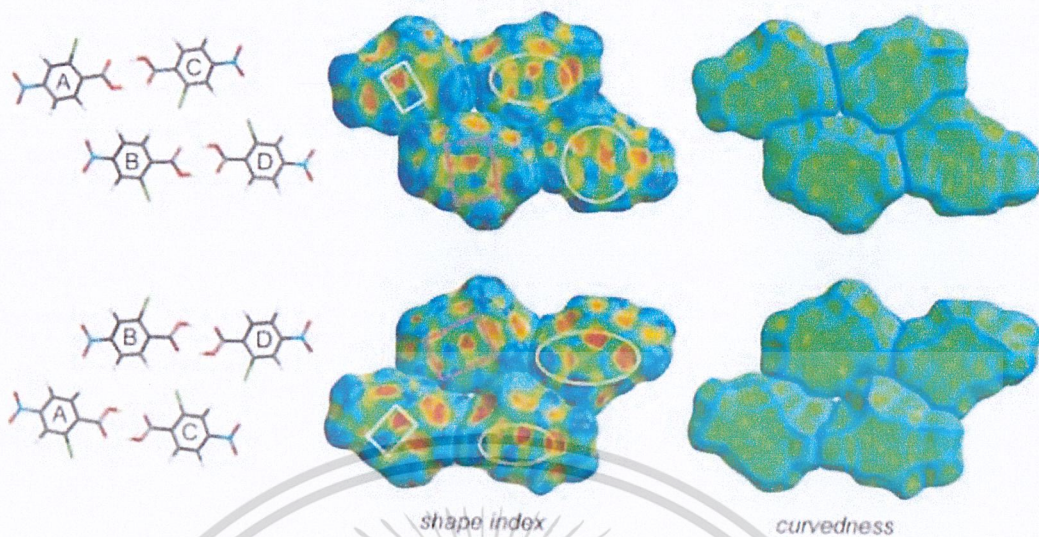
2.5.2 คุณสมบัติของ Hirshfeld surface ปริมาตร พื้นผิว และฟังก์ชันความโค้ง

การวิเคราะห์ข้อมูลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลโดยใช้ Hirshfeld surface นั้นจะเน้นไปที่รูปร่างในบริเวณของพื้นผิวนั้น ๆ โดยความโค้ง (curvedness) เป็นคุณสมบัติหนึ่งของพื้นผิว เมื่อพิจารณาค่า local principal curvatures 2 ค่า ได้แก่ K_1 และ K_2 บนแต่ละจุดของ triangulated surfaces จะสามารถคำนวณดัชนีรูปร่าง (shape index) และ ความโค้ง (curvedness) ได้ (ตารางที่ 2.4) โดยดัชนีรูปร่างนี้เป็นคุณสมบัติที่สำคัญมาก และเมื่อวาดแสดงพร้อมกับพื้นผิว Hirshfeld จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับปฏิสัมพันธ์ของโมเลกุล (รูป 2.41) กล่าวคือส่วนที่เป็นหลุม (พื้นที่สีแดง) จะเป็นส่วนที่โมเลกุลไม่มีการสัมผัสกัน และส่วนที่นูน (พื้นที่สีน้ำเงิน) เป็นส่วนที่โมเลกุลสัมผัสกัน ส่วนความโค้งเป็นอีกฟังก์ชันหนึ่งที่เกี่ยวข้อง ส่วนความโค้งเป็นอีกฟังก์ชันหนึ่งถ้าพื้นที่เป็นสีเขียวแสดงว่าพื้นที่นั้นค่อนข้างเรียบ ถ้าพื้นที่มีความโค้งอยู่เยอะจะเห็นเป็นพื้นที่สีน้ำเงิน ฟังก์ชันนี้เหมาะแก่การวิเคราะห์อันตรกิริยาของวงอะโรแมติก

ตารางที่ 2.4 ฟังก์ชันต่างๆ ของฟังก์ชันระยะและความโค้งบน Hirshfeld surface

Function	Symbol and definition	Mapping range
distance from a point on the surface to the nearest nucleus <i>outside</i> the surface	d_o	red (short distances) through green to blue (long distances)
distance from a point on the surface to the nearest nucleus <i>inside</i> the surface	d_i	red (short distances) through green to blue (long distances)
shape index, S , a measure of "which" shape, defined in terms of principal curvatures κ_1 and κ_2	$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \right)$	-1.0 (concave) through 0.0 (minimal surface) to +1.0 (convex)
curvedness, C , a measure of "how much" shape, defined in terms of principal curvatures κ_1 and κ_2	$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_2^2} / 2$	-4.0 (flat) through 0.0 (unit sphere) to +0.4 (singular)
normalized contact distance, defined in terms of d_o , d_i and the vdW radii of the atoms	$d_{norm} = \frac{d_o - r_1^{vdW}}{r_1^{vdW}} + \frac{d_i - r_2^{vdW}}{r_2^{vdW}}$	red (distances shorter than sum of vdW radii) through white to blue (distances longer than sum of vdW radii)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.41 Hirshfeld surface วาดโดยใช้ฟังก์ชันดัชนีรูปร่างและความโค้งของกลุ่มของโมเลกุลของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic 4 โมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยากัน(รูปแบบที่ II) โดยแสดงมุมมองด้านหน้าและหลังของกลุ่มโมเลกุล

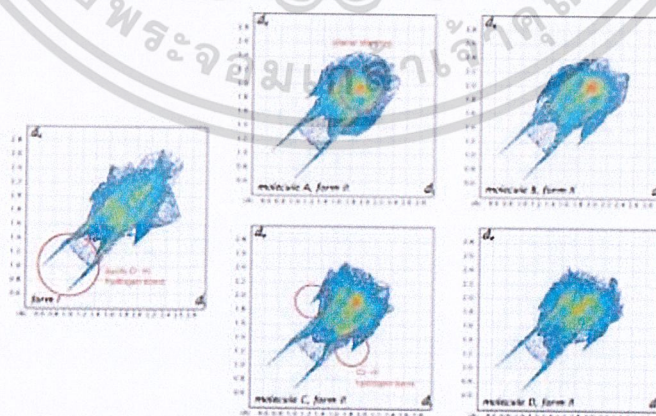
รูปที่ 2.41 แสดงให้เห็นว่าดัชนีรูปร่างและความโค้งสามารถนำมาใช้ในการระบุโหมดการบรรจุได้อย่างไร โดยเฉพาะการจัดเรียงแนวระนาบ (planar stacking arrangements) รวมถึงวิธีการที่โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสัมผัสกันและจากรูปแสดงให้เห็นว่าไม่มีผิวเรียบเหนือทั้งสองด้านของวงเบนซีน จึงไม่มีการซ้อนทับกันในแนวระนาบระหว่างโมเลกุลในรูปแบบที่ I แต่ในรูปแบบที่ II นั้นมีความแตกต่างกันดังแสดงในรูป 2.41 ความโค้งของพื้นผิวจะแสดงคุณลักษณะพื้นที่ราบเรียบในพื้นที่กว้างของการซ้อนกันแนวระนาบของโมเลกุล สมบัตินี้จะระบุได้จากภาพของดัชนีรูปร่างซึ่งสามารถนำมาใช้วิเคราะห์การบรรจุตัวของโมเลกุล วงรีสีเหลืองในรูปที่ 2.41 แสดงพื้นที่ที่เป็น self-complementary ซึ่งมีโมเลกุลที่เหมือนกันเมื่อสลับด้านกัน และจากรูปที่ 2.41 พื้นผิวของโมเลกุล C และ D ก่อตัวแบบซ้อนกัน (stacks) จากมุมมองด้านหน้าและด้านหลังในรูปที่ 2.41 จะเห็นได้ว่าทั้งสองด้านของโมเลกุล C และ D จะต่างกันซึ่งเป็นผลมาจากจุดศูนย์กลางสมมาตรสองจุดที่ต่างกันตามแนวแกน c โดยในรูปที่ 2.41 นั้นโมเลกุล A จะแสดงด้วยเส้นสีเหลี่ยมสีขาว 2 วง ส่วนโมเลกุล B จะแสดงด้วยสีเหลี่ยมสีม่วง 2 วง

2.5.3 ฟังก์ชันของระยะทาง: d_e , d_i , d_{norm} และ fingerprint plots

ฟังก์ชันเกี่ยวกับระยะทางที่ใช้ในการคำนวณ Hirshfeld surface มีอยู่ 2 แบบคือระยะที่ใกล้ที่สุดจากในจุดบนพื้นผิว Hirshfeld ไปยังนิวเคลียสที่ใกล้ที่สุดในที่อยู่พื้นผิวนั้นเรียกว่า ฟังก์ชัน d_i (internal) และระยะที่ใกล้ที่สุดจากนอกพื้นผิว Hirshfeld ไปยังนิวเคลียสที่ใกล้ที่สุดที่อยู่นอกพื้นผิวนั้นเรียกว่า ฟังก์ชัน d_e (external) และการคำนวณแบบผสมผสานกันของฟังก์ชัน d_i และ d_e จะทำให้ได้ข้อมูลที่เรียกว่า fingerprint plot แบบ 2 มิติ มีประโยชน์สำหรับการวัดระยะที่ระยะตอมในโมเลกุลเกิด

อันตรกิริยากัน โดยจะแสดงโดยการพล็อตแกน x และ y เป็น d_x และ d_y ตามลำดับ และลงสีแต่ละ bin (หนึ่งพิกเซล มีขนาดอยู่ในช่วง 0.01 Å) ของผลจากฮิสโตแกรมสองมิติในฟังก์ชันของเศษส่วนที่จุดบนพื้นผิวใน bin นั้น ๆ เริ่มตั้งแต่สีน้ำเงิน (จุดน้อย) ไปยังเขียวและแดง (จุดมาก)

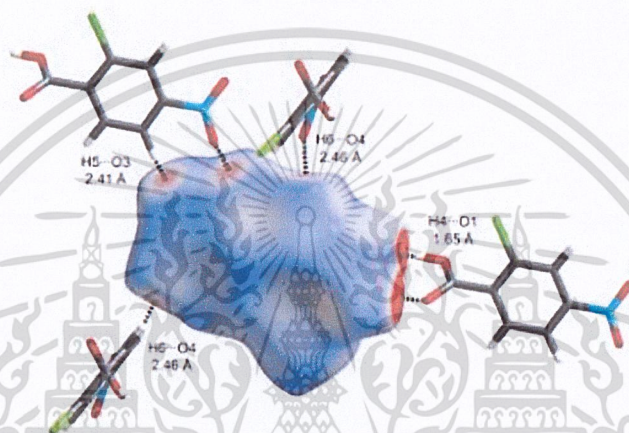
รูปที่ 2.42 เปรียบเทียบ fingerprint plots สำหรับโมเลกุล 4 ตัวในรูปแบบที่ II ของ 2c4n กับรูปแบบที่ I โดยพล็อตแบบนี้จะแสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติที่พิเศษของ fingerprint plots คือจะมีความไวสูงต่อสภาพแวดล้อมของโมเลกุลใกล้เคียง (adjacent molecule) โดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลที่เป็นพหุสัณฐาน (polymorphic) ดังนั้น fingerprint plots จึงเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการศึกษาที่มีการเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างผลึกต่าง ๆ ของโมเลกุลเดียวกันเช่น มีพหุสัณฐาน (polymorphs) [80] ที่แตกต่างกัน หรือโครงสร้างที่ความดันสูง (elevated pressures) [81] รูป 2.44 จะเห็นได้ว่า 4 โมเลกุลในรูปแบบที่ II ของ 2c4n มี fingerprint plots ที่คล้ายกันมากกว่าของโมเลกุลเดี่ยวในรูปแบบที่ I แม้ว่าความจริงแล้วพันธะที่โดดเด่นของทั้งสองรูปแบบนั้นเป็นลักษณะของพันธะไฮโดรเจนแบบวง (cyclic hydrogen bond) ของกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งพันธะนี้แสดงให้เห็นพิกยอดแหลมคู่ที่ด้านล่างซ้ายของกราฟ (เช่น ระยะ d_x และ d_y ด้านบนคืออะตอมผู้ให้ และด้านล่างคืออะตอมผู้รับ) และรูปแบบของการกระจายระหว่างสองยอดแหลมจะเกิดเฉพาะพันธะไฮโดรเจนแบบวง (cyclic hydrogen bond) เท่านั้น [82] ซึ่งการจัดเรียงแนวระนาบของโมเลกุล (ตัวอย่างเช่น $\pi \cdots \pi$ stacking) จะเห็นเป็นสีแดงที่ตรงกลางของกราฟใกล้กับ $(d_x, d_y) \sim 1.8-2.0$ Å ซึ่งปกติจะเป็นการซ้อนทับแนวระนาบของ polycyclic aromatic hydrocarbons คุณสมบัตินี้ค่อนข้างชัดเจนสำหรับโมเลกุลทั้งหมดในรูปแบบ II ของ 2c4n แต่จะไม่มีสำหรับรูปแบบที่ I และปฏิสัมพันธ์หลักที่สาม (third principal interaction) ที่เห็นได้ในรูป 2.44 นั้นเกิดจากพันธะไฮโดรเจน $\text{Cl} \cdots \text{H}$ และแสดงให้เห็นเป็นคู่พิกแหลมที่อยู่ห่างกันมากและระยะที่มากกว่า (d_x, d_y) ซึ่งเป็นคุณลักษณะของโมเลกุล 2c4n ทั้งสองรูปแบบ



รูปที่ 2.42 การใช้ fingerprint plots เปรียบเทียบโมเลกุลเดี่ยวในรูปแบบที่ I ของกรด 2-chloro-4-

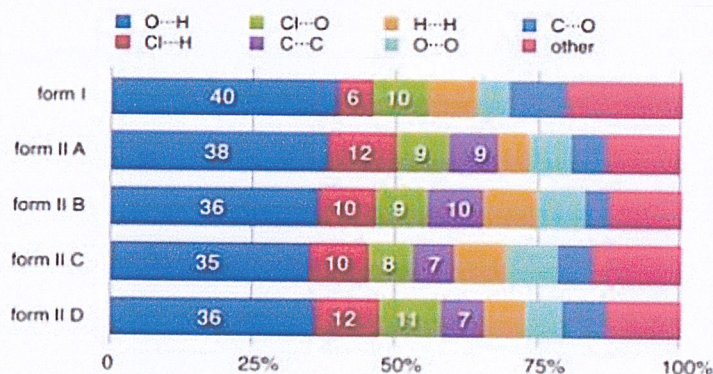
nitrobenzoic (2c4n) กับ 4 โมเลกุลที่ต่างกันในรูปแบบที่ II การสัมผัสกันระหว่างโมเลกุลจะวงไว้ด้วยสีแดง

ข้อจำกัดของฟังก์ชันระยะ d_i หรือ d_j ก็คือใช้ไม่ได้กับอะตอมที่มีขนาดต่างกัน เช่น เมื่อทำการคำนวณและวาดพื้นผิว Hirshfeld โดยใช้ฟังก์ชัน d_e พบว่าไม่สามารถไฮไลต์ (highlight) การสัมผัสกันของอะตอมขนาดใหญ่ เช่น โบรมีน (Br) หรือไอโอดีน (I) กับอะตอมขนาดเล็กกว่า เช่น H C และ O ได้ จึงมีอีกฟังก์ชันหนึ่ง เรียกว่าฟังก์ชัน d_{nom} ที่พิจารณาทั้ง d_i และ d_e ร่วมกันและสมมาตรกัน จุดสีแดงตรงบริเวณที่เกิดการสัมผัสกันหรือเกิดอันตรกิริยากัน ดังรูปที่ 2.43



รูปที่ 2.43 Hirshfeld surface ในรูปแบบที่ I ของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic จับคู่กับ d_{nom} ที่ระยะ 0.4 – 1.4 แสดงระยะระหว่างอะตอมที่เกี่ยวข้อง

สำหรับแบบรูปแบบที่ I ของ 2c4n พันธะของวงไฮโดรเจน (cyclic hydrogen) ระหว่าง H4...O1 จะสัมพันธ์กับจุดสีแดงขนาดใหญ่สองจุดที่มีขนาดเดียวกัน ในขณะที่การสัมผัสของพันธะไฮโดรเจน H5...O3 ซึ่งมีขนาดยาวกว่าจะเห็นเป็นจุดสีแดงคู่แต่ขนาดเล็กกว่าบนพื้นผิว และสัมผัสของพันธะไฮโดรเจนที่ยาวที่สุดคือ H6...O4 จะมีลักษณะเป็นจุดสีแดงสองจุดขนาดเล็กกว่าที่กล่าวมา นอกจากนี้จุดสีแดงจางที่มองเห็นได้ของ d_{nom} รูป 2.43 จะสัมพันธ์กับสัมผัส (contact) ของ Cl...O2 ที่ 3.16 Å ซึ่งจะสั้นกว่า 3.27 Å ของ vdW (แต่โมเลกุลอื่นไม่ได้แสดงในรูป) โดยพื้นผิว d_{nom} มีประโยชน์อย่างมากในการระบุสัมผัสระยะใกล้ (close contact) ในโครงสร้างผลึกที่ซับซ้อน ตัวอย่างของ 2c4n ที่มีสภาพแวดล้อมโมเลกุลที่แตกต่างกัน 5 แบบ สามารถแสดงข้อมูลเกี่ยวกับอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นที่แตกต่างกันเป็นฮิสโตแกรมดังรูป 2.44 จะเห็นได้ว่าทั้ง 5 ปฏิสัมพันธ์ของพันธะโมเลกุลไฮโดรเจนจะสัมพันธ์กับ 50% ของพื้นที่ผิว และสัมผัสของ O...H มีความโดดเด่นที่สุด แม้ว่าสัมผัสของ Cl...H จะปรากฏอยู่ในสองรูปแบบแต่ในรูปแบบ II จะใช้พื้นที่ผิวประมาณสองเท่าของรูปแบบ I



รูปที่ 2.44 ร้อยละของพื้นที่ Hirshfeld surface สำหรับสัมผัสใกล้ชิดระหว่างโมเลกุลรูปแบบที่ I และ II ของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic

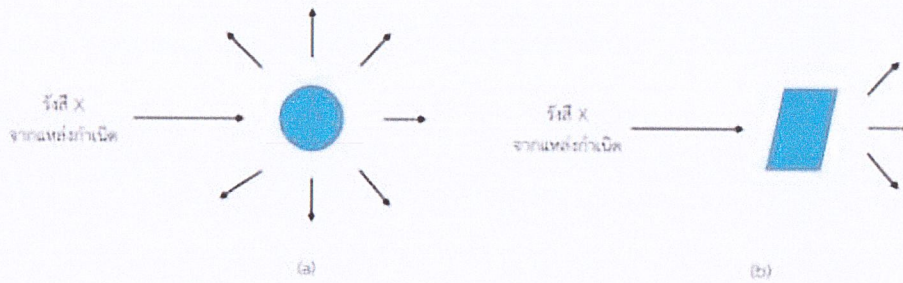
2.6 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกเพื่อการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ เป็นหนึ่งในเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดสำหรับการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุที่มีโครงสร้างเป็นผลึก (crystalline materials) ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ เช่น การระบุชนิดวิภาคผลึกที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุ (crystalline phases) องศาความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ปริมาณของส่วนอสัณฐาน (amorphous content) ขนาดผลึก (crystallite size) ความสมบูรณ์ของผลึก (crystal perfection) ความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (crystal defects) การจัดเรียงตัวของผลึก (crystal orientation) เป็นต้น ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD อาจมีได้หลายรูปแบบทั้งที่มีขนาดเล็กระดับนาโนจนถึงขนาดใหญ่

2.6.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากวัสดุตัวอย่าง

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ประกอบด้วยชุดคลื่นจำนวนหนึ่งที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเท่ากับความเร็วแสง เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบอะตอมหรืออนุภาคเดี่ยวชุดคลื่นในรังสีเอ็กซ์จะเกิดการกระเจิงแบบยืดหยุ่นไปในทุกทิศทาง ดังแสดงในรูป 2.45 a แต่เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นผลึกซึ่งประกอบด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมจำนวนมากที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเป็นผลให้ชุดคลื่นในรังสีเอ็กซ์ที่เกิดการกระเจิงแบบยืดหยุ่นไปในทุกทิศทาง เกิดการแทรกสอด (interference) ซึ่งในบางทิศทางจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน (constructive interference) แต่ในบางทิศทางจะเกิดการแทรกสอดแบบหักล้าง (destructive interference) ดังนั้นจึงเกิดสัญญาณของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากวัสดุในตำแหน่งเฉพาะที่เป็นเอกลักษณ์ของวิภาคแต่ละชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.45

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.45 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบ (a) อนุภาคเดี่ยว (b) โครงสร้างผลึก

เมื่อนำรังสีเอ็กซ์มาฉายลงบนผลึกที่ต้องการศึกษา ลำรังสีเอ็กซ์ส่วนใหญ่ผ่านผลึกไปได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่บางส่วนสะท้อนและกระจายออกไปในหลายทิศทาง มุมของรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนออกมาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับขนาดรูปร่างและสมมาตรของหน่วยเซลล์โดยศึกษาจากการเกิดสลายการเลี้ยวเบน รังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนออกจากระนาบชุดหนึ่งๆจะแทรกสอดแบบเสริมกัน เมื่อระยะทางแต่ละลำรังสีที่ตกกระทบบนระนาบมีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ดังความสัมพันธ์ในสมการที่ 4

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

สมการที่ 4

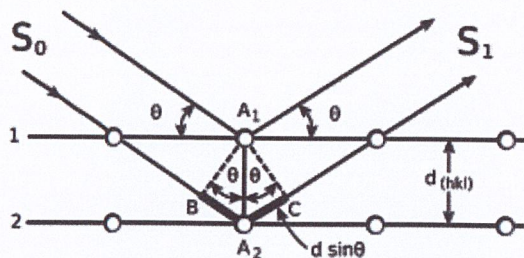
กำหนดให้

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

เมื่อใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างของอะตอมภายในผลึกและหมุนผลึกทำมุมต่างๆ กับแสงที่ตกกระทบ จะทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนมีลักษณะเฉพาะโดยการหมุนผลึกจะให้ได้ข้อมูลจากการเลี้ยวเบนที่มุมต่างๆ ซึ่งการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างจะหมุนผลึกเป็นมุม θ ขณะที่อุปกรณ์การตรวจวัดสัญญาณรังสีเอ็กซ์จะหมุนเป็นมุม 2θ ตามหลักการเลี้ยวเบนของแบรกก์



รูปที่ 2.46 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ แสดงให้เห็นว่าผลต่างของระยะทางเดิน

เอกสารเป็นเอกสารที่ส่งผ่านไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า เมื่อนำมาใช้ในการศึกษาเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุหรือสารประกอบต่างๆ การวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างจะหมุนผลึกเป็นมุม θ ขณะที่อุปกรณ์การตรวจวัดสัญญาณรังสีเอ็กซ์จะหมุนเป็นมุม 2θ ตามหลักการเลี้ยวเบนของแบรกก์

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2 ข้อมูลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ข้อมูลจากตำแหน่งของพีก (peak position)

หากผลจากการวิเคราะห์วัสดุตัวอย่างได้แผนภาพ XRD ที่ประกอบด้วยชุดพีกข้อมูลที่ตำแหน่ง 2θ ต่างๆ ดังแสดงในรูป 2.47 แสดงว่าวัสดุตัวอย่างมีวิวัฒนาการประกอบที่มีโครงสร้างเป็นผลึก ซึ่งวิวัฒนาการผลึกแต่ละชนิดจะให้ชุดพีกข้อมูลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง 2θ และความเข้มที่แตกต่างกันเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของแต่ละวิวัฒนาการผลึก ชุดพีกข้อมูลจากแต่ละวิวัฒนาการผลึกจึงถูกเรียกว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ซึ่งข้อมูล XRD pattern เปรียบเสมือนลายพิมพ์นิ้วมือ (fingerprint) ที่สามารถยืนยันชนิดของวิวัฒนาการผลึกได้

ตำแหน่ง 2θ ที่เกิดพีกใน XRD pattern สัมพันธ์โดยตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{hkl}) ของแต่ละชุดระนาบ (hkl) จึงสามารถนำค่ามุม θ มาคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบได้โดยใช้สมการของแบรกก์ (สมการที่ 2.1) นอกจากนี้ตำแหน่งของพีกยังสามารถใช้ในการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ (lattice parameter of unit cell) และระบุชนิดของระนาบแลตทิซของพีกนั้นๆ (peak indexing) ได้

ข้อมูลจากความเข้มของพีก (peak intensity)

เนื่องจากพีกที่แต่ละตำแหน่ง 2θ เป็นสัญญาณที่มาจากแต่ละชุดระนาบของผลึกตัวอย่าง ดังนั้นความเข้มของพีกจึงสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของชุดระนาบนั้นๆ นอกจากนี้ทุกพีกใน XRD pattern ของวิวัฒนาการผลึกแต่ละชนิดจะมีสัดส่วนความเข้มของพีกที่เป็นค่าเฉพาะและสัมพันธ์กัน จึงเป็นข้อมูลที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะที่สามารถเทียบกับข้อมูลความเข้มสัมพัทธ์ (relative intensities) ของวิวัฒนาการผลึกชนิดเดียวกันในฐานะข้อมูลได้

ข้อมูลจากความกว้างของพีก (peak width)

ความกว้างของพีกใน XRD pattern เป็นอีกหนึ่งข้อมูลที่มีความสำคัญ เนื่องจากความกว้างของพีกเป็นผลจากปัจจัยต่างๆ หลายประการดังนี้

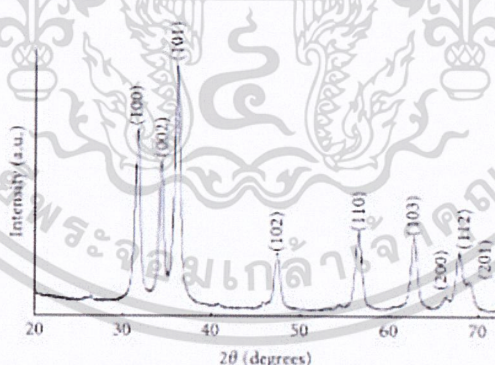
(i) ผลจากขนาดจุลผลึก โดยจุลผลึก (crystallites) หมายถึงกลุ่มของหน่วยเซลล์ที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ (ordered cells) ในวัสดุที่มีโครงสร้างแบบพหุผลึกส่วนใหญ่จะประกอบด้วยจุลผลึกจำนวนมากที่จัดเรียงแบบสุ่ม แต่ถ้าจุลผลึกจำนวนมากในวัสดุมีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในบางทิศทางจะเรียกว่า preferred orientation เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบวัสดุตัวอย่างที่มีจุลผลึกขนาดใหญ่ซึ่งประกอบด้วยหน่วยเซลล์จำนวนมาก จึงมีชุดระนาบแลตทิซจำนวนมากที่เกิดอันตรกิริยากับรังสีเอ็กซ์ เป็นผลให้รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนที่มุมต่างๆที่ไม่เป็นไปตามกฎของแบรกก์จะถูกแทรกสอดหักล้างหายไป พีกจึงมีลักษณะแหลม (sharp peak) ในทางตรงข้ามเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบวัสดุตัวอย่างที่มีจุลผลึกขนาดเล็กซึ่งมีระนาบแลตทิซจำนวนไม่มาก เมื่อรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนจากชุดระนาบ

หนึ่งๆ การแทรกสอดแบบหักล้างที่บริเวณข้างเคียงมุม θ ตามกฎของแบรกก์จึงเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ เป็นผลให้พิกใน XRD pattern มีลักษณะเป็นพีกฐานกว้าง (broad peak)

(ii) ผลจากความเครียดระดับจุลภาค (microstrain) และความบกพร่อง (defect) ได้แก่ ความบกพร่องแบบเส้น (line defect) หรือ dislocation ความบกพร่องแบบจุด (point defect) และความบกพร่องแบบระนาบ (planar defect) จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซจากโครงสร้างปกติหรือโครงสร้างที่มีความสมบูรณ์ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวข้างต้นจะเป็นผลให้พิกใน XRD pattern ของระนาบที่มีความเครียดระดับจุลภาคหรือความบกพร่องเปลี่ยนแปลงไปด้วย

ข้อมูลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผง (Powder X-ray diffraction)

ข้อมูลจากการวิเคราะห์วัสดุตัวอย่างด้วยเครื่อง XRD จะถูกแสดงในลักษณะแผนภาพของข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุม 2θ ต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.47 รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนจากชุดระนาบในโครงสร้างที่เกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันตามกฎของแบรกก์ จะถูกแสดงในแผนภาพเป็นพิกที่ตำแหน่ง 2θ เฉพาะ ส่วนรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนจากชุดระนาบในโครงสร้างที่ไม่เป็นไป ตามกฎของแบรกก์จะเกิดการแทรกสอดแบบหักล้าง ได้สัญญาณที่มีความเข้มต่ำในระดับเส้นพื้นฐาน (baseline) หรือระดับพื้นหลัง (background) หรือระดับสัญญาณรบกวน (noise) แต่ไม่เกิดเป็นพิก



รูปที่ 2.47 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากตัวอย่างซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

ข้อมูลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยว (single crystal X-ray diffraction)

เครื่อง single crystal-X-Ray diffractometer (SC-XRD) ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อผ่านชั้นต่างๆ ของอะตอมหรือโมเลกุลภายในวัสดุหรือสารตัวอย่างนั้น โดยทำการวัดการเลี้ยวเบน

รังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นที่มุมต่างๆ ข้อมูลที่ตรวจวัดได้แสดงผลในรูปแบบ 3 มิติ ทำให้สามารถทราบค่า unit cell parameters และลักษณะรูปแบบโครงสร้างผลึกของสารนั้นได้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) บีกเกอร์ขนาด 10 มิลลิลิตร
- 2) บีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร
- 3) กระจกตวงขนาด 10 มิลลิลิตร
- 4) ขวดแก้วแบบมีฝาปิดขนาด 10 มิลลิลิตร
- 5) ซ้อนตักสาร
- 6) แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar)
- 7) เครื่องให้ความร้อน (hotplate) และเครื่องกวนสารละลาย (magnetic stirrer) รุ่น LMS-1003
- 8) แผ่นพาราฟิล์ม
- 9) เข็มสำหรับเจาะรู

3.2 สารเคมี

- 1) คอปเปอร์(II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (copper(II) nitrate hexahydrate; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 98%)
- 2) 4,4'-ไบไพรีดีน (4,4'-Bipyridine; 4,4'-bipy; $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, Sigma-Aldrich, 97%)
- 3) กรดไทอะโซล-2-คาร์บอกซิลิก (thiazole-2-carboxylic acid; 2-Htza; $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2\text{S}$, Sigma-Aldrich, 97%)
- 4) กรดไทอะโซล-4-คาร์บอกซิลิก (thiazole-4-carboxylic acid; 4-Htza; $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2\text{S}$, Sigma-Aldrich, 97%)
- 5) กรดอิมิดาโซล-2-คาร์บอกซิลิก (imidazole-2-carboxylic acid; 2-H₂ima; $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, Sigma-Aldrich, 98%)
- 6) เมทานอล (methanol; MeOH; CH_3OH , Sigma-Aldrich, 99.6%)

3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

3.3.1 การปลูกผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1)

การเตรียมผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนจะใช้วิธีการปลูกผลึกแบบตั้งเดิมจากสารละลาย การทดลองเริ่มต้นจากการเตรียมสารละลายของโลหะ ทำโดยการละลายเกลือ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จำนวน mL ในเมทานอล mL แล้วเติมสารประกอบอินทรีย์ mL ลงไป แล้วนำสารละลายที่ได้มาใส่ในขวดแก้วที่มีฝาปิดขนาด mL และปล่อยให้สารละลายเย็นตัวลงช้าๆ ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา h จนกระทั่งมีผลึกเริ่มปรากฏขึ้น แล้วนำผลึกที่ได้ออกมาล้างด้วยเมทานอล mL และทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา h ได้ผลึก mg (ร้อยละ $\%$)

0.0295 กรัม (0.1 mmol) ในเมทานอล 1.50 มิลลิลิตร จากนั้นเตรียมสารละลายลิแกนด์โดยทำการละลาย 2-H₂ima จำนวน 0.0112 กรัม (0.1 mmol) และ 4,4'-ไบไพรีดีน จำนวน 0.0156 กรัม (0.1 mmol) ในเมทานอล 3.50 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมไว้ทั้งสองมาผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทลงในขวดแก้วขนาด 10 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดด้วยพาราฟิล์มและเจาะรูแผ่นพาราฟิล์มประมาณ 5 รู เพื่อให้ตัวทำละลายเกิดระเหยอย่างช้าๆ ตั้งขวดแก้วไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน จะสามารถสังเกตเห็นผลึกสีน้ำเงินตกออกมาจากสารละลาย

3.3.2 การปลูกผลึกของสารประกอบ [Cu₂(4-tza)₂(4,4'-bipy)(CH₃OH)₂(NO₃)₂] (2)

ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับตอนที่ 3.3.1 แต่เปลี่ยนลิแกนด์จาก 2-H₂ima เป็น 4-Htza จำนวน 0.0129 กรัม (0.1 mmol) ผลึกสีน้ำเงิน ของสารประกอบ 2 จะตกเมื่อเวลาผ่านไป 3 วัน

3.3.3 การปลูกผลึกของสารประกอบ [Cu(2-tza)(4,4'-bipy)(NO₃)]·CH₃OH (3)

ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับตอนที่ 3.3.1 โดยเปลี่ยนลิแกนด์จาก 2-H₂ima เป็น 2-Htza จำนวน 0.0129 กรัม (0.1 mmol) ผลึกสีน้ำเงิน ของสารประกอบ 2 จะตกเมื่อเวลาผ่านไป 7 วัน

3.3.4 การหาโครงสร้างผลึก

ผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวโดยใช้เครื่อง diffractometer รุ่น Stoe IPDS2 ด้วยรังสี K α เก็บข้อมูลที่อุณหภูมิ 150(2) เคลวิน และใช้การเก็บข้อมูลแบบ multi-scan absorption corrections ในการหาโครงสร้างผลึกและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในหน่วยเซลล์จะวิธีการตรง (direct method) โดยใช้ SHELXT [83] ในการแก้ปัญหาโครงสร้าง (solve structure) และใช้ SHELXL-2014 [84] ในการ refinement โครงสร้างผลึกผ่านโปรแกรม Olex2 [85] ค่าคงที่ของหน่วยเซลล์และข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการ refinement ของโครงสร้างผลึกเดี่ยวของสารประกอบทั้งหมดสรุปในตารางที่ 4.1

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 การอธิบายโครงสร้างของผลึก

โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน ได้แก่ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) และ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3) ถูกยืนยันโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยว ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบทั้ง 3 ชนิด แสดงในตาราง 4.1

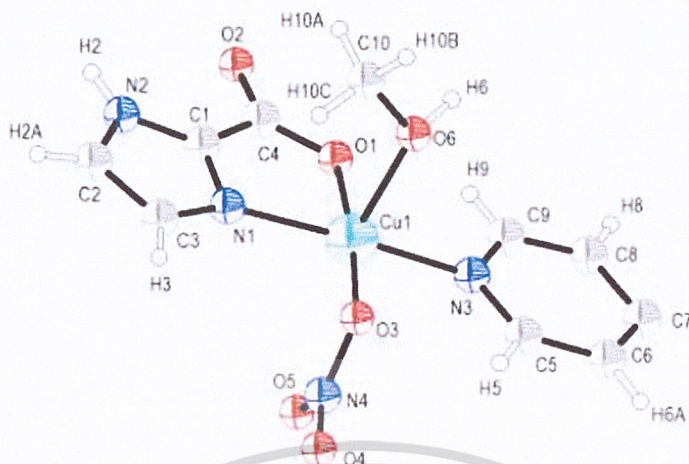
4.1.1 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$

(1)

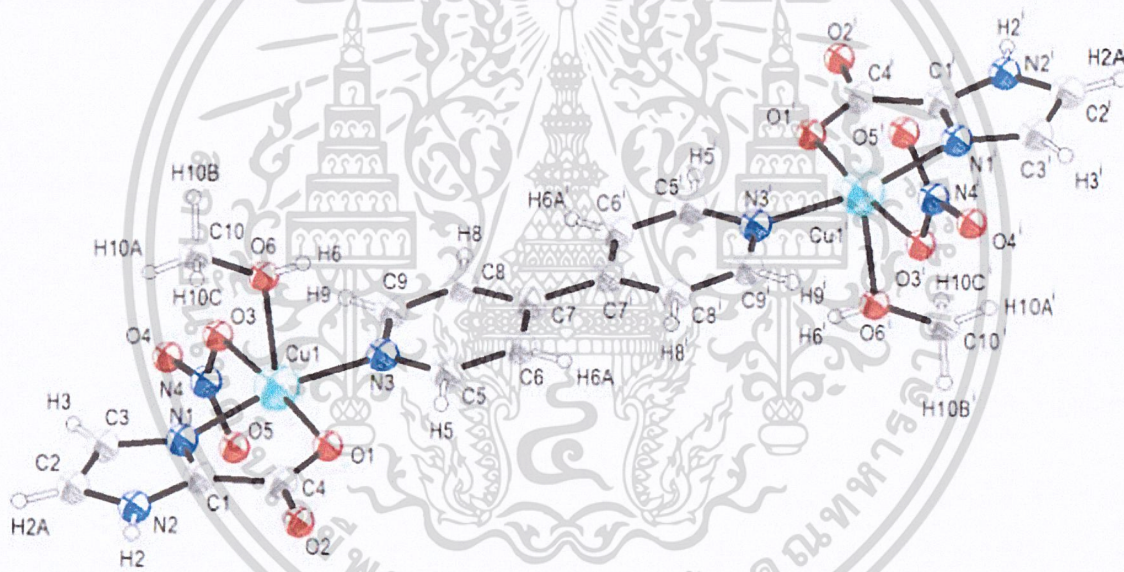
สารประกอบเชิงซ้อน 1 ตกผลึกในระบบผลึกแบบไตรคลินิก (triclinic) โดยมีหมู่ปริภูมิ (space group) คือ $F\bar{1}$ ความยาวแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ (unit cell) ได้แก่ a b และ c มีค่าเท่ากับ 7.9746(4) Å, 8.1379(4) Å และ 10.6491(6) Å ตามลำดับ ในขณะที่มุม α β และ γ เท่ากับ 74.238(2)°, 81.825(2)° และ 80.055(2)° โดยหน่วยเซลล์นี้มีปริมาตรเท่ากับ 651.79(6) Å³ และจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ (Z) คือ 2 ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบ 1 แสดงในตารางที่ 4.1 หลังจากทำการแก้ปัญหาทางโครงสร้างผลึกพบว่าหน่วยสมมาตร (asymmetric unit) (รูปที่ 4.1) ประกอบไปด้วยไอออนโลหะ Cu^{2+} 1 ไอออน ซึ่งเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับอะตอมต่างๆ ดังนี้ (1) อะตอมไนโตรเจน (N1) และ (2) อะตอมออกซิเจน (O1) ของลิแกนด์ 2-Hima⁻ 1 โมเลกุล (3) อะตอมไนโตรเจน (N3) ของลิแกนด์ 4,4'-bipy (4) อะตอมออกซิเจนของไอออนไนเตรต (O3) และ (5) อะตอมออกซิเจนของเมทานอล (O6) โดยที่หน่วยสมมาตรนี้สามารถขยายออกผ่านจุดศูนย์กลางสมมาตร (inversion center) ที่อยู่ตรงพันธะเดี่ยวของ 4,4'-bipy แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไดเมอร์ (dimeric complex) ที่มีสูตรโมเลกุลคือ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) ดังแสดงในรูปที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน 1 2 และ 3

	[Cu ₂ (2-Hima) ₂ (4,4'-bipy)(CH ₃ OH) ₂ (NO ₃) ₂] (1)	[Cu ₂ (4-tza) ₂ (4,4'-bipy)(CH ₃ OH) ₂ (NO ₃) ₂] (2)	[Cu(2-tza)(4,4'-bipy)(NO ₃)]·CH ₃ OH (3)
Formular weigth	346.77	363.81	456.89
Colour	Blue	Blue	Blue
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Temperature (K)	150(2)	150(2)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71013	0.71073	0.71073
<i>a</i> (Å)	7.9746(4)	7.9391(5)	21.5926(15)
<i>b</i> (Å)	8.1379(4)	20.7612(14)	23.1067(17)
<i>c</i> (Å)	10.6491(6)	8.3501(5)	8.6473(6)
β (°)	81.825(2)	101.363(4)	108.289(5)
<i>V</i> (Å ³)	651.79(6)	1349.33(15)	4096.5(5)
<i>Z</i>	2	4	8
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.767	1.791	1.482
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.711	1.804	1.211
θ Range for data collection (°)	2.61-38.49	xxxx	Xxxx
<i>F</i> (000)	352	736	1856
Data/restrain/parameters	9244/3/194	3599/3/218	5478/0/245
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045	0.933	1.242
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 θ (<i>I</i>)]	0.0356, 0.0714	0.0326, 0.0752	0.0829, 0.2400



รูปที่ 4.1 โครงสร้างหน่วยสมมาตรของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1)



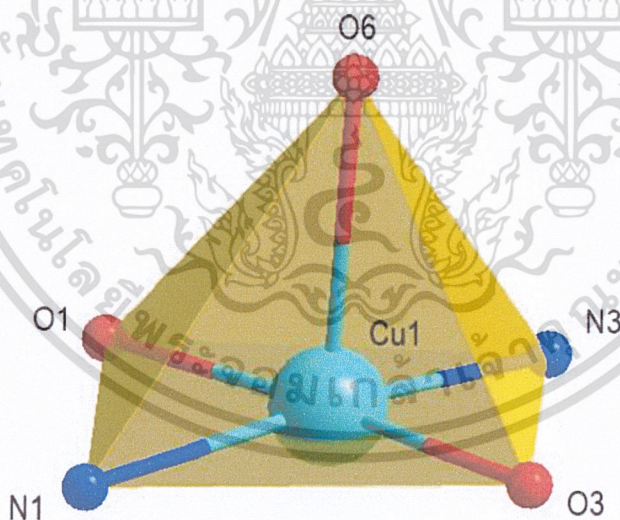
รูปที่ 4.2 โครงสร้างหน่วยสมมาตรแบบขยาย (extended asymmetric unit) ของ 1 เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไดนิวเคลียร์ โดยที่สมมาตร (i) คือ $1-x, 1-y, 1-z$

เมื่อพิจารณาลักษณะการเกิดพันธะโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์แต่ละชนิดพบว่า 2-Hima มีรูปแบบการเกิดพันธะเป็นแบบ [N,O]-คีเลตติง โดยเกิดพันธะกับไอออนโลหะ Cu1 ผ่านอะตอมไนโตรเจน (N1) ที่อยู่บนวงอะโซลและอะตอมออกซิเจน (O1) จากหมู่คาร์บอกซิล โดยความยาวพันธะของ Cu1-N1 และ Cu1-O1 คือ 1.9842(8) Å และ 2.0125(7) Å ตามลำดับ ในขณะที่ลิแกนด์ 4,4'-bipy ทำหน้าที่เชื่อมไอออนโลหะอะตอมกลาง 2 ไอออนเข้าด้วยกันผ่านอะตอมไนโตรเจน (N3) โดยมีความยาวพันธะของ Cu1-N3 เท่ากับ 2.0181(8) Å มุมไดฮีดรอล (dihedral angle) ของ 4,4'-bipy เท่ากับ 121.72(6)°

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่งานไปสำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนไนเตรต (NO_3^-) และเมทานอล (CH_3OH) พบว่าเกิดพันธะกับไอออนโลหะแบบโมโนเดนเตตผ่านอะตอมออกซิเจน O3 สำหรับไอออนไนเตรตและ O6 สำหรับเมทานอลมีความยาวพันธะของ Cu1–O3 และ Cu1–O6 คือ 1.9782(7) Å และ 2.2441(8) Å ตามลำดับ ข้อมูลเกี่ยวกับความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตโวลนต์เหล่านี้และค่ามุมพันธะบางส่วนถูกแสดงในตารางที่ 4.2 และตารางที่ 4.3

อะตอมกลาง Cu1 ในสารประกอบ 1 มีเลขโคออร์ดิเนชันคือ 5 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบบิดเบี้ยว (distorted square pyramid) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 สำหรับอะตอมกลางที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมอุดมคติ (ideal square pyramid) นั้นความยาวพันธะของทุกพันธะจะต้องเท่ากัน และมุมพันธะของอะตอมกลางและอะตอมผู้ให้จะต้องเท่ากับ 90° หรือเท่ากับ 180° สำหรับอะตอมผู้ให้ที่อยู่ตรงข้ามกัน เมื่อพิจารณาข้อมูลเกี่ยวกับความยาวของพันธะรวมถึงค่ามุมพันธะบางส่วนของอะตอมกลางและอะตอมผู้ให้ในสารประกอบ 1 พบว่าค่าความยาวของพันธะทั้ง 5 พันธะมีความแตกต่างกัน (ตารางที่ 4.2) รวมถึงค่ามุมพันธะก็คลาดเคลื่อนจากค่าในอุดมคติ สามารถเปรียบเทียบได้จากตารางที่ 4.3 ส่งผลให้รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลางในสารประกอบ 1 เป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบบิดเบี้ยว



รูปที่ 4.3 รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลางในสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1)

ตารางที่ 4.2 ความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ในสารประกอบ 1

ชนิดของพันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cu1-N1	1.9842(8)
Cu1-O1	2.0125(7)
Cu1-O6	2.2441(8)
Cu1-O3	1.9782(7)
Cu1-N3	2.2181(8)

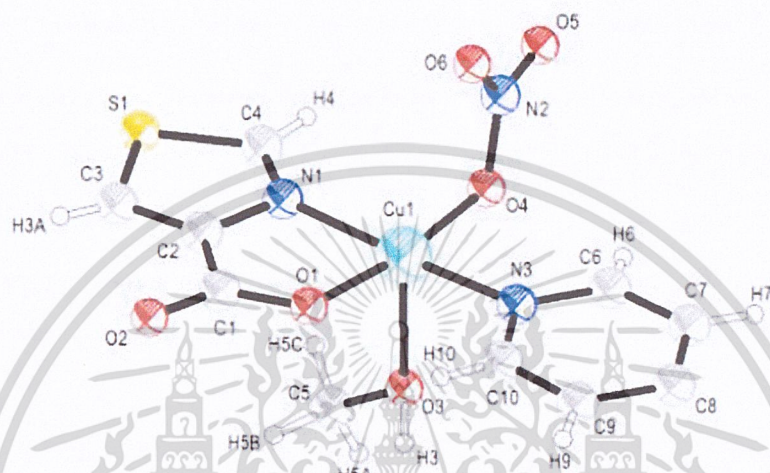
ตารางที่ 4.3 ค่ามุมพันธะบางส่วนในสารประกอบ 1 และมุมพันธะในอุดมคติของอะตอมกลางที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบอุดมคติ

ชนิดของมุมพันธะ	มุมพันธะในอุดมคติ (°)	มุมพันธะที่ได้จากโครงสร้าง 1 (°)
O1-Cu1-N1	90	91.67(3)
O6-Cu1-O3	90	87.06(3)
O6-Cu1-O1	90	94.55(3)
O6-Cu1-N1	90	96.84(3)
N1-Cu1-O3	90	92.80(3)
O3-Cu1-N3	90	95.08(3)
N3-Cu1-O3	90	89.78(3)
O1-Cu1-N1	90	82.14(3)
O3-Cu1-O1	180	174.83(3)
N1-Cu1-N3	180	168.68(3)

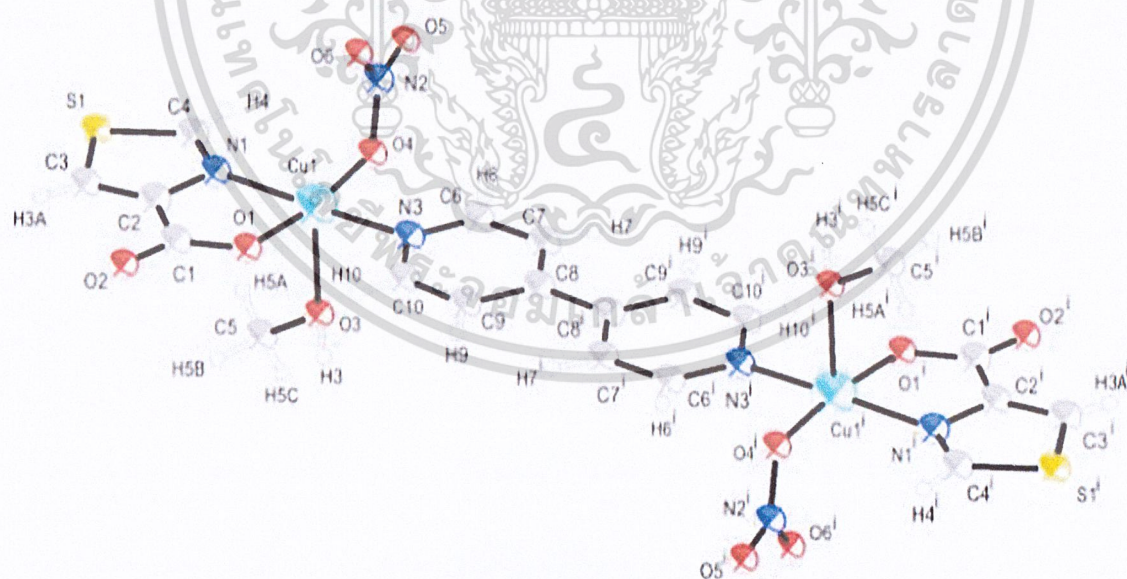
4.1.2 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

สารประกอบเชิงซ้อน 2 ตกผลึกในระบบผลึกแบบโมโนคลินิก (monoclinic) โดยมีหมู่ปริภูมิคือ $P2_1/c$ ความยาวแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ ได้แก่ a b และ c มีค่าเท่ากับ 7.9391(5) Å, 20.7612(14) Å และ 8.3501(5) Å ตามลำดับ ในขณะที่มุม α β และ γ เท่ากับ 90° , $101.363(4)^\circ$ และ 90° โดยหน่วยเซลล์นี้มีปริมาตรเท่ากับ 1,349.33(15) Å³ และจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์คือ 4 ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบ 2 แสดงในตารางที่ 4.1 หลังจากทำการแก้ปัญหาทางโครงสร้างผลึกพบว่าหน่วยสมมาตร (รูปที่ 4.4) ประกอบไปด้วยไอออนโลหะทองแดง Cu^{2+} 1 ไอออน ซึ่งเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับอะตอมต่างๆ ดังนี้ (1) อะตอมไนโตรเจน (N1) และ (2) อะตอมออกซิเจน (O1) ของลิแกนด์ 2-Hima-1 โมเลกุล (3) อะตอมไนโตรเจน (N3) ของลิแกนด์

4,4'-bipy (4) อะตอมออกซิเจนของไนเตรต (O4) และ (5) อะตอมออกซิเจนของเมทานอล (O3) โดยที่หน่วยสมมาตรนี้สามารถขยายออกผ่านจุดศูนย์กลางสมมาตร (inversion center) ที่อยู่ตรงพันธะเดี่ยวของ 4,4'-bipy แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไดนิวเคลียร์ที่มีสูตรโมเลกุลคือ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.4 โครงสร้างหน่วยสมมาตรของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

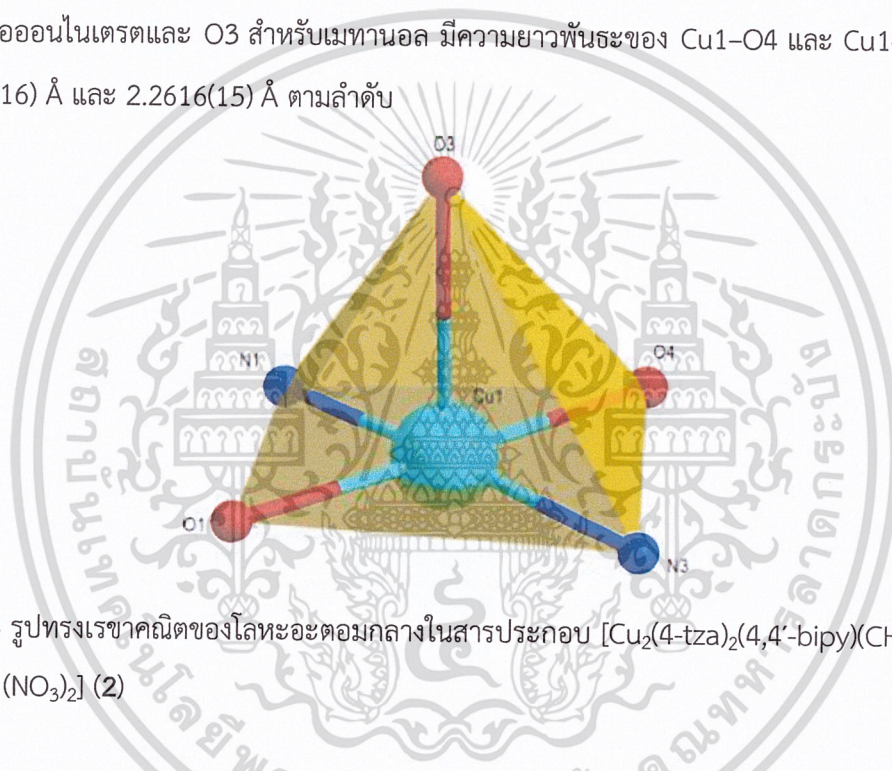


รูปที่ 4.5 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไดนิวเคลียร์ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$

(2) โดยมีสมมาตร (i) คือ 1-x, 1-y, 1-z

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาลักษณะการเกิดพันธะโคออร์ดิเนชันชั้นของลิแกนด์แต่ละชนิดพบว่า 4-tza⁻ มีลักษณะการเกิดพันธะเป็นแบบคีเลตตั้งโดยเกิดพันธะกับไอออนโลหะ Cu1 ผ่านอะตอมไนโตรเจน (N1) ที่อยู่บนวงอะโซลและอะตอมออกซิเจน (O1) จากหมู่คาร์บอกซิล โดยความยาวพันธะของ Cu1-N1 และ Cu1-O1 คือ 1.9974(18) Å และ 1.9774(16) Å ตามลำดับ ในขณะที่ลิแกนด์ 4,4'-bipy ทำหน้าที่เชื่อมไอออนโลหะ Cu²⁺ 2 ไอออนเข้าด้วยกันผ่านอะตอมไนโตรเจน (N3) โดยมีความยาวพันธะของ Cu1-N3 เท่ากับ 2.0154(17) Å มุมไดฮีดรอลของ 4,4'-bipy เท่ากับ 122.10(15)° ส่วนไอออนไนเตรตและเมทานอลพบว่าเกิดพันธะกับไอออนโลหะแบบโมนเดนเทตผ่านอะตอมออกซิเจน O4 สำหรับไอออนไนเตรตและ O3 สำหรับเมทานอล มีความยาวพันธะของ Cu1-O4 และ Cu1-O3 คือ 1.9831(16) Å และ 2.2616(15) Å ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 รูปทรงเรขาคณิตของโลหะอะตอมกลางในสารประกอบ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

ตารางที่ 4.4 ความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตไอออนในสารประกอบ 2

ชนิดของพันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cu1-N1	1.9974(18)
Cu1-N3	2.0154(17)
Cu1-O4	1.9831(16)
Cu1-O1	1.9774(16)
Cu1-O3	2.2616(15)

อะตอมกลางมีเลขโคออร์ดิเนชันคือ 5 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบบิดเบี้ยว ดังแสดงในรูปที่ 4.6 เมื่อพิจารณาข้อมูลเกี่ยวกับความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์รวมถึงค่ามุมพันธะบางส่วนของสารประกอบ 1 ในตารางที่ 4.4 และ 4.5 พบว่า ค่าความยาวชนิดของพันธะแต่ละตำแหน่งที่ต่อกับโลหะอะตอมกลาง (Cu1) นั้นไม่ได้มีค่าเท่ากันทุกพันธะ คลาดเคลื่อนจากความยาวพันธะในอุดมคติสำหรับรูปทรงพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม รวมถึงผลของค่ามุมพันธะที่วัดได้จากโครงสร้างจริงไม่ได้ตรงตามมุมพันธะแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมในอุดมคติ สามารถเปรียบเทียบได้จากตารางที่ 4.5 โดยจะยกตัวอย่างจากตาราง เช่น ชนิดของมุมพันธะ O1-Cu1-N1 ควรจะมีมุมพันธะมีค่าเท่ากับ 90° ตามอุดมคติ ทว่าเมื่อนำมาวัดจากโครงสร้างพบว่ามุมที่ได้มีค่าเท่ากับ $91.67(3)^{\circ}$ ซึ่งไม่ตรงกับมุมในอุดมคติ เมื่อลองวัดมุมอื่นๆ และนำมาเปรียบเทียบในตารางที่ 4.5 จะเห็นได้ว่า ชนิดของมุมพันธะภายในโครงสร้างของสารประกอบ 2 นั้นมีความคลาดเคลื่อนไม่ตรงกับมุมพันธะในอุดมคติ รวมถึงความยาวพันธะที่แตกต่างกันไม่เท่ากันทั้งหมด ส่งผลให้รูปทรงโครงสร้างสารประกอบ 2 นั้นมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบบิดเบี้ยว

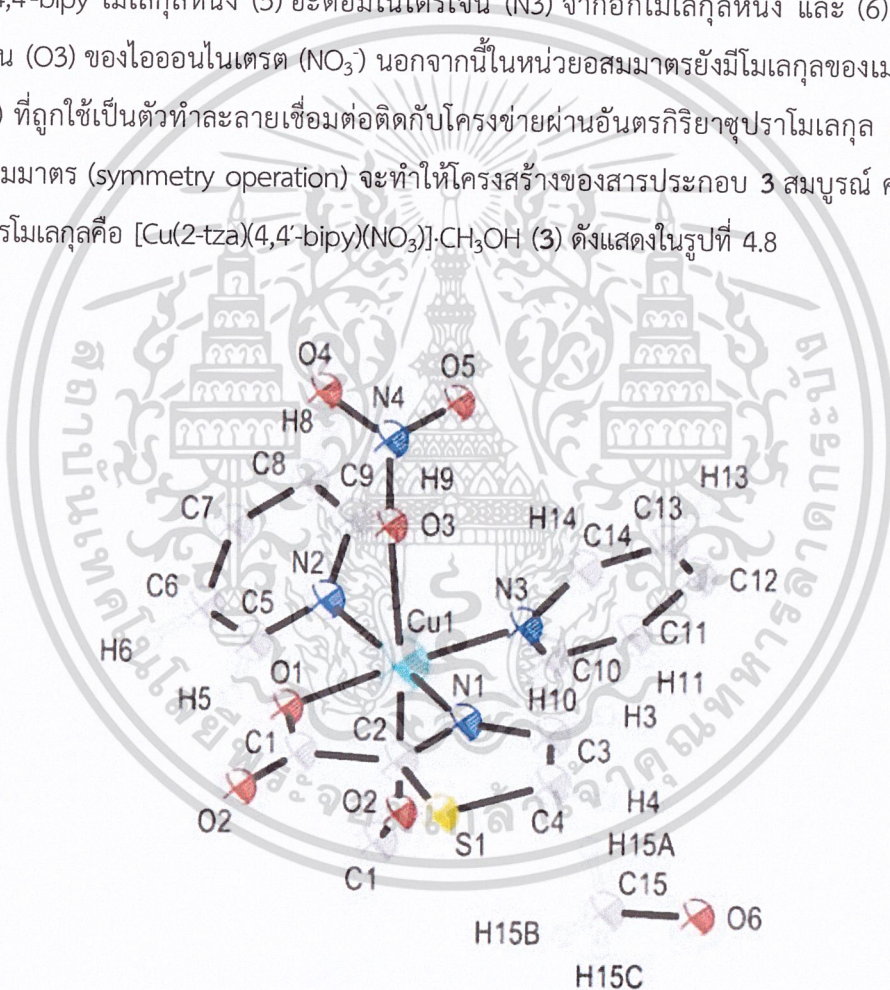
ตารางที่ 4.5 ค่ามุมพันธะบางส่วนในสารประกอบ 2 และมุมพันธะในอุดมคติของอะตอมกลางที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบอุดมคติ

ชนิดของมุมพันธะ	มุมพันธะในอุดมคติ ($^{\circ}$)	มุมพันธะที่ได้จากโครงสร้าง 2 ($^{\circ}$)
O1-Cu1-O3	90	96.21(6)
O4-Cu1-O3	90	88.11(6)
N3-Cu1-O3	90	99.38(6)
N1-Cu1-O3	90	94.30(7)
O4-Cu1-N1	90	91.02(7)
N1-Cu1-O1	90	82.40(7)
O1-Cu1-N3	90	91.41(7)
N3-Cu1-O4	90	94.72(7)
O1-Cu1-O4	180	172.36(6)
N1-Cu1-N3	180	171.33(8)

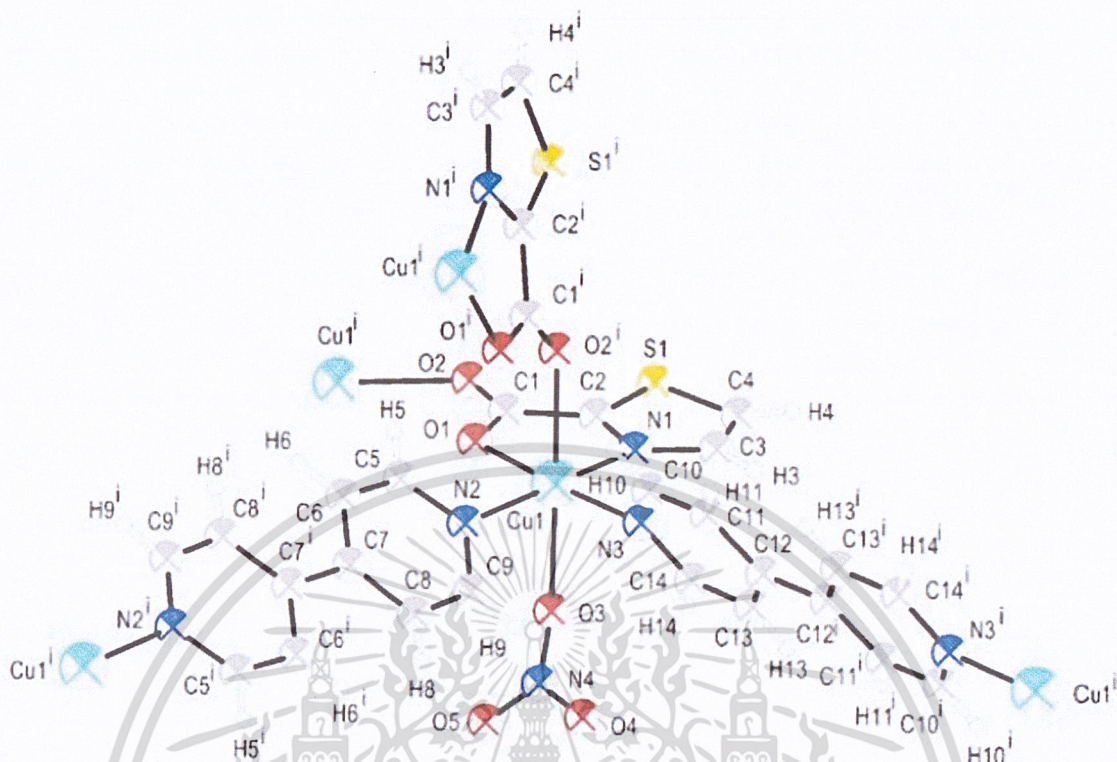
4.1.3 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (3)

สารประกอบเชิงซ้อน 3 ตกผลึกในระบบผลึกแบบโมโนคลินิก (monoclinic) โดยมีหมู่ปริภูมิ (space group) คือ $C2/c$ ความยาวแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ (unit cell) ได้แก่ a b และ c มีค่าไม่เท่ากันใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เท่ากับ 21.5926 Å, 23.1067(17) Å และ 8.6473(6) Å ตามลำดับ ในขณะที่มุม α β และ γ เท่ากับ 90°, 108.289(5)° และ 90° โดยหน่วยเซลล์นี้มีปริมาตรเท่ากับ 4,096.5(5) Å³ และจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์คือ 8 ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบ 3 แสดงในตารางที่ 4.1 หลังจากทำการแก้ปัญหาทางโครงสร้างผลึก (crystal structure determination) พบว่าหน่วยสมมาตร (รูปที่ 4.7) ประกอบไปด้วยไอออนโลหะทองแดง Cu²⁺ 1 ไอออน ซึ่งเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับอะตอมผู้ให้ ได้แก่ (1) อะตอมไนโตรเจน (N1) และ (2) อะตอมออกซิเจน (O1) จากลิแกนด์ 2-tza⁻ โมเลกุลหนึ่ง (3) อะตอมออกซิเจน (O2) จากลิแกนด์ 2-tza⁻ อีกโมเลกุลหนึ่ง (4) อะตอมไนโตรเจน (N2) จากลิแกนด์ 4,4'-bipy โมเลกุลหนึ่ง (5) อะตอมไนโตรเจน (N3) จากอีกโมเลกุลหนึ่ง และ (6) อะตอมออกซิเจน (O3) ของไอออนไนเตรต (NO₃⁻) นอกจากนี้ในหน่วยสมมาตรยังมีโมเลกุลของเมทานอล (CH₃OH) ที่ถูกใช้เป็นตัวทำละลายเชื่อมต่อกับโครงข่ายผ่านอันตรกิริยาซูปราโมเลกุล และเมื่อกระทำสมมาตร (symmetry operation) จะทำให้โครงสร้างของสารประกอบ 3 สมบูรณ์ ครบถ้วน และมีสูตรโมเลกุลคือ [Cu(2-tza)(4,4'-bipy)(NO₃)]·CH₃OH (3) ดังแสดงในรูปที่ 4.8

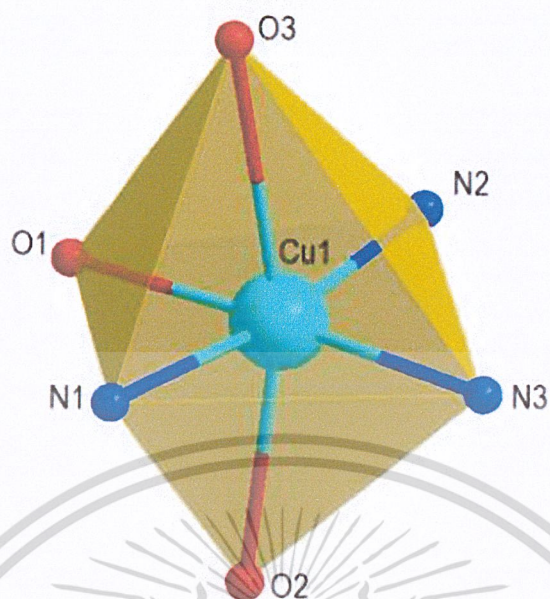


รูปที่ 4.7 โครงสร้างของหน่วยสมมาตรของสารประกอบเชิงซ้อน 3

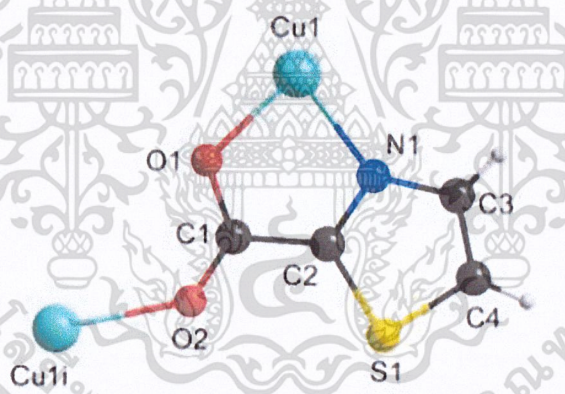


รูปที่ 4.8 โครงสร้างขยายของหน่วยสมมาตรของสารประกอบ 3 โดยมีสมมาตร (i) คือ 1-x, 1-y, 1-z

เมื่อพิจารณาลักษณะการเกิดพันธะโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์แต่ละชนิดพบว่า 2-tza⁻ มีลักษณะการเกิดพันธะเป็นแบบปริจจิง-คีเลตตั้งโดยใช้อะตอม N1 และ O2 เกิดพันธะกับอะตอมกลาง Cu1 แบบ [N,O]-คีเลตตั้ง และใช้อะตอม O2 ในการเชื่อมกับอะตอม Cu1 อีกอะตอมหนึ่งโดยความยาวพันธะของ Cu1-N1 Cu1-O1 และ Cu1-O2 คือ 2.027(4) Å 1.983(4) และ 2.329(5) Å ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ส่วนลิแกนด์ 4,4'-bipy ทั้งสองโมเลกุลทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม (bridging) อะตอมกลาง Cu1 เข้าด้วยกันดังรูป 4.11 โดยมีความยาวพันธะของ Cu1-N2 และ Cu1-N3 เท่ากับ 2.014(4) Å และ 2.009(5) Å ตามลำดับ โคออร์ดิเนชันสเฟียร์ (coordination sphere) ของอะตอมกลาง Cu1 ถูกเติมเต็มด้วยอะตอม O3 จากไอออนไนเตรต โดยมีความยาวพันธะ Cu1-O3 คือ 2.533 Å ทำให้เลขโคออร์ดิเนชันมีค่าเท่ากับ 6 และมีรูปทรงเรขาคณิตแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้าแบบบิดเบี้ยว (distorted octahedron) ดังแสดงในรูป 4.9 ทั้งนี้ค่าความยาวพันธะที่สำคัญ รวมถึงค่ามุมพันธะบางส่วนในสารประกอบ 3 แสดงในตารางที่ 4.7

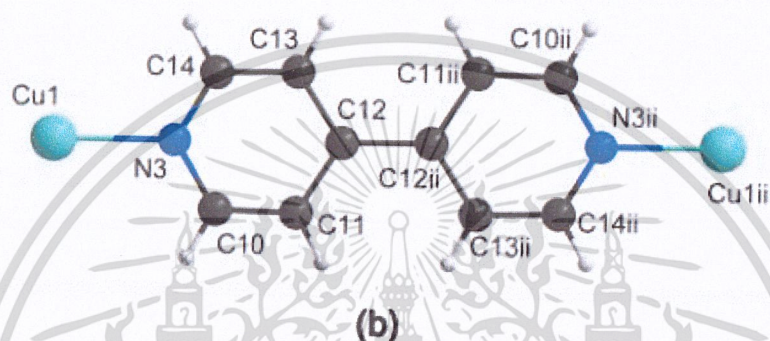
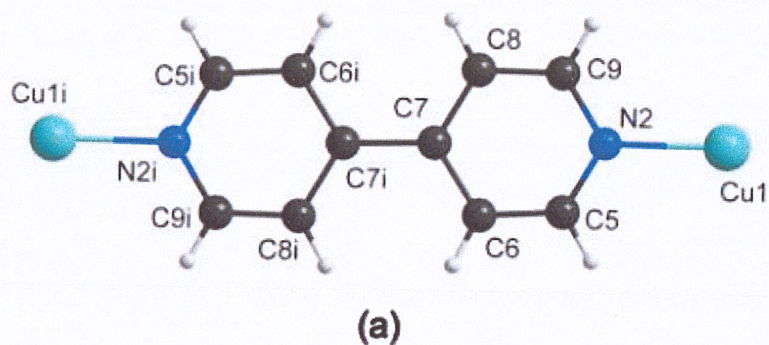


รูปที่ 4.9 รูปทรงเรขาคณิตของโลหะอะตอมกลางในสารประกอบ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (3)



รูปที่ 4.10 รูปแบบการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 2-tza⁻ แบบบริจจิง-คีเลตติ้ง (bridging chelating) โดยมีสมมาตรคือ (i) $x, 1-y, -1/2+z$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 ลักษณะการโคออร์ดิเนชันของ (a) ลิแกนด์ 4,4'-bipy โมเลกุลที่หนึ่ง และ (b) ลิแกนด์ 4,4'-bipy โมเลกุลที่สอง ทั้งสองโมเลกุลมีรูปแบบการโคออร์ดิเนชันที่เหมือนกันคือแบบบริจจิ่ง (bridging) โดยมีสมมาตรคือ (i) 1-x, 1-y, 2-z และ (ii) 1/2-x, 3/2-y, 2-z

ตารางที่ 4.6 ค่าความยาวพันธะและมุมพันธะของสารประกอบ 3

ชนิดของพันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cu1-O3	2.533
Cu1-O2	2.329(5)
Cu1-N1	2.027(4)
Cu1-N2	2.014(4)
Cu1-N3	2.009(5)
Cu1-O1	1.983(4)

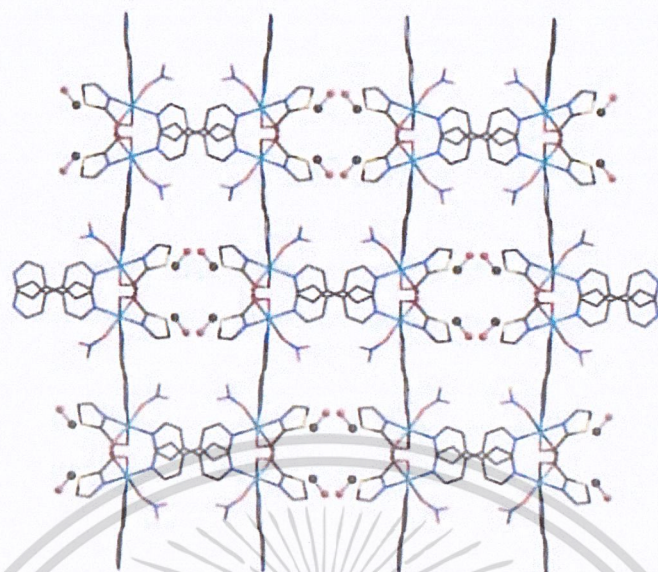
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 ค่ามุมพันธะบางส่วนในสารประกอบ 3 และมุมพันธะในอุดมคติของอะตอมกลางที่มี
รูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า (ideal octahedron)

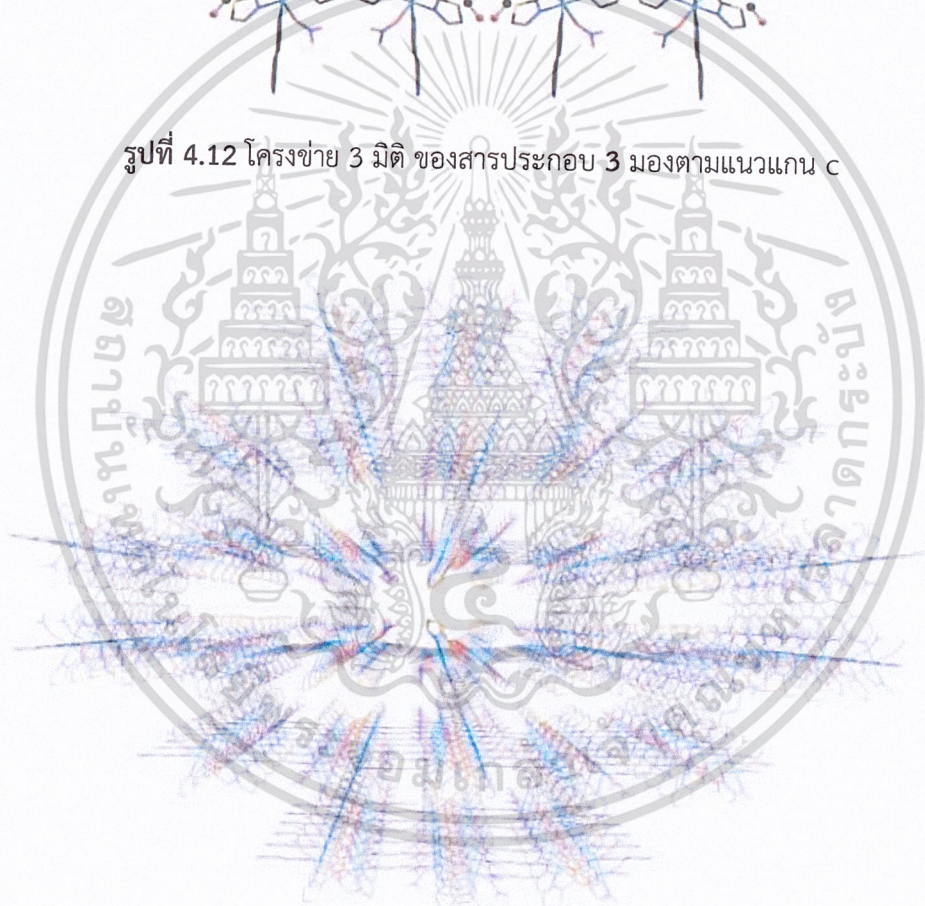
ชนิดของมุมพันธะ	มุมพันธะในอุดมคติ (°)	มุมพันธะที่ได้จากโครงสร้าง 3 (°)
O2-Cu1-O1	90	83.84(18)
O2-Cu1-N1	90	88.10(19)
O2-Cu1-N2	90	96.76(18)
O2-Cu1-N3	90	94.8(2)
O3-Cu1-O1	90	84.942(2)
O3-Cu1-N1	90	81.499(2)
O3-Cu1-N2	90	92.424(2)
O3-Cu1-N3	90	95.897(2)
O1-Cu1-N1	90	82.76(18)
N1-Cu1-N3	90	93.9(2)
N3-Cu1-N2	90	92.7(2)
N2-Cu1-O1	90	90.73(18)
O1-Cu1-N3	180	176.40(17)
N1-Cu1-N2	180	171.4(2)

รูปแบบการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ในสารประกอบ 3 ได้แก่ รูปแบบบริจัจจ์-คิเลตติงของ 2-tza⁻ และรูปแบบบริจัจจ์ของลิแกนด์ 4,4'-bipy เป็นปัจจัยที่สำคัญที่ทำให้สารประกอบ 3 มีโครงสร้างแบบโครงข่ายโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติ (3D coordination polymer) เนื่องจากสามารถเชื่อมบัพ (node) ของอะตอมกลางและขยายโครงสร้างออกไปอย่างไม่สิ้นสุด ซึ่งแตกต่างจากสารประกอบ 1 และ 2 ที่มีโครงสร้างแบบ 0 มิติ รูปโครงข่ายโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติของ 3 เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึก อย่างถี่ถ้วนพบว่าภายในโครงข่ายมีความเป็นรูพรุนช่องเปิด (open-channeled pore) และภายในช่องว่างเหล่านั้นถูกบรรจุด้วยโมเลกุลเมทานอลที่เกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับหมู่ฟังก์ชันบนรูพรุน (รูปที่ 4.12) จากการวิเคราะห์ลักษณะของโครงข่าย (topology network) ของ 3 โดยใช้โปรแกรม ToposPro เวอร์ชัน 5.4.0.1 [86] กำหนดให้อะตอมกลางเป็นบัพ และลิแกนด์อินทรีย์เป็นตัวเชื่อม (linkers) พบว่าโครงข่ายเป็นแบบ uninodal 4-connected net ชนิด irl [87] มีสัญลักษณ์ Schläfli คือ 4²·6³·8 ดังแสดงในรูป 4.14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

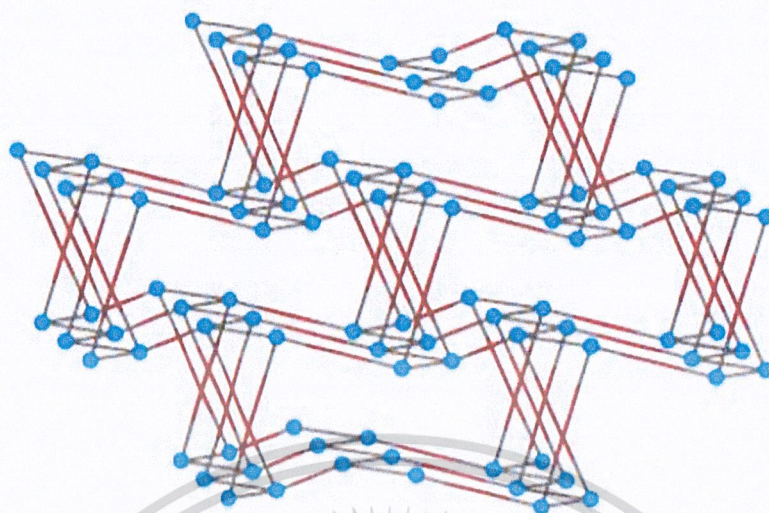


รูปที่ 4.12 โครงข่าย 3 มิติ ของสารประกอบ 3 มงตามแนวแกน c



รูปที่ 4.13 โครงข่ายโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติของสารประกอบ 3 ภายในโครงข่ายมีความเป็นรูพรุนช่องเปิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 โครงข่ายแบบ uninoctal 4-connected net ชนิด irl ของสารประกอบ 3

4.2 การวิเคราะห์พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) และ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3)

Etter และคณะ [88] ได้เสนอสัญลักษณ์พื้นฐานของทฤษฎีกราฟสำหรับการอธิบายและวิเคราะห์เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในของแข็ง 3 มิติคือ $G_d^a(n)$ โดยที่ G คือตัวกำหนดกราฟ (C-ห่วงโซ่/R-วงแหวน/D- dimer/S-อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของพันธะไฮโดรเจน) d คือจำนวนอะตอมของผู้ให้ a คือจำนวนอะตอมของผู้รับ และ n คือจำนวนอะตอมทั้งหมดที่มีอยู่ในพันธะไฮโดรเจน รูปแบบการสร้างพันธะไฮโดรเจนทั้งหมดสามารถอธิบายได้จาก สายโซ่ (Chain; C), วง (Ring; R), ไดเมอร์ (Dimer; D) และ พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (Intramolecular hydrogen bonding; S) สำหรับเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบ 1 2 และ 3 จะถูกวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎีกราฟดังกล่าว

4.2.1 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1)

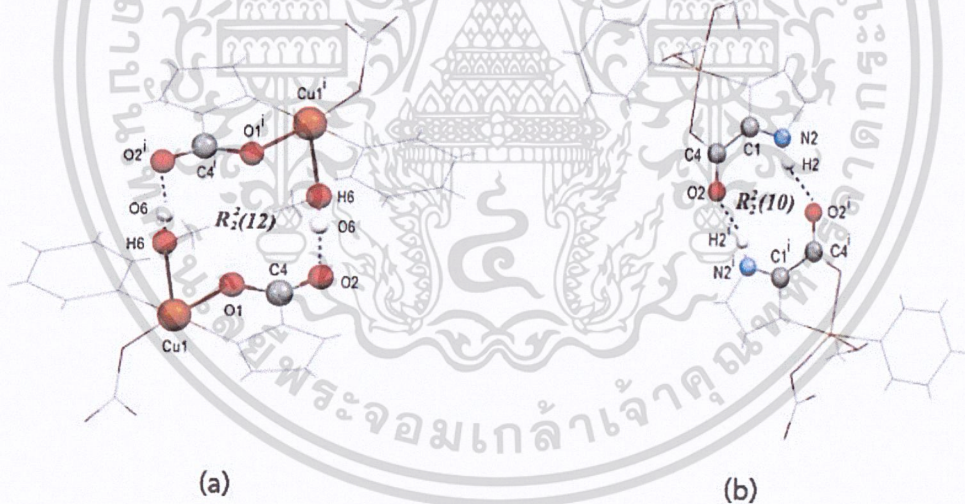
เนื่องจากโครงสร้างของสารประกอบ 1 มีลักษณะเป็นโมเลกุลเดี่ยวหรือ 0 มิติ การรวมตัวของแต่ละโมเลกุลเดี่ยวของ 1 เพื่อให้เกิดเป็นผลึกขึ้นมาจะต้องอาศัยอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ซึ่งแตกต่างจากกรณีของสารประกอบ 3 ที่มีลักษณะเป็นโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติ แต่ละบัพเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่า โมเลกุลเดี่ยวของ

1 เกิดการรวมตัวกันผ่านอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจน ได้แก่ $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ และ $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ ดัง

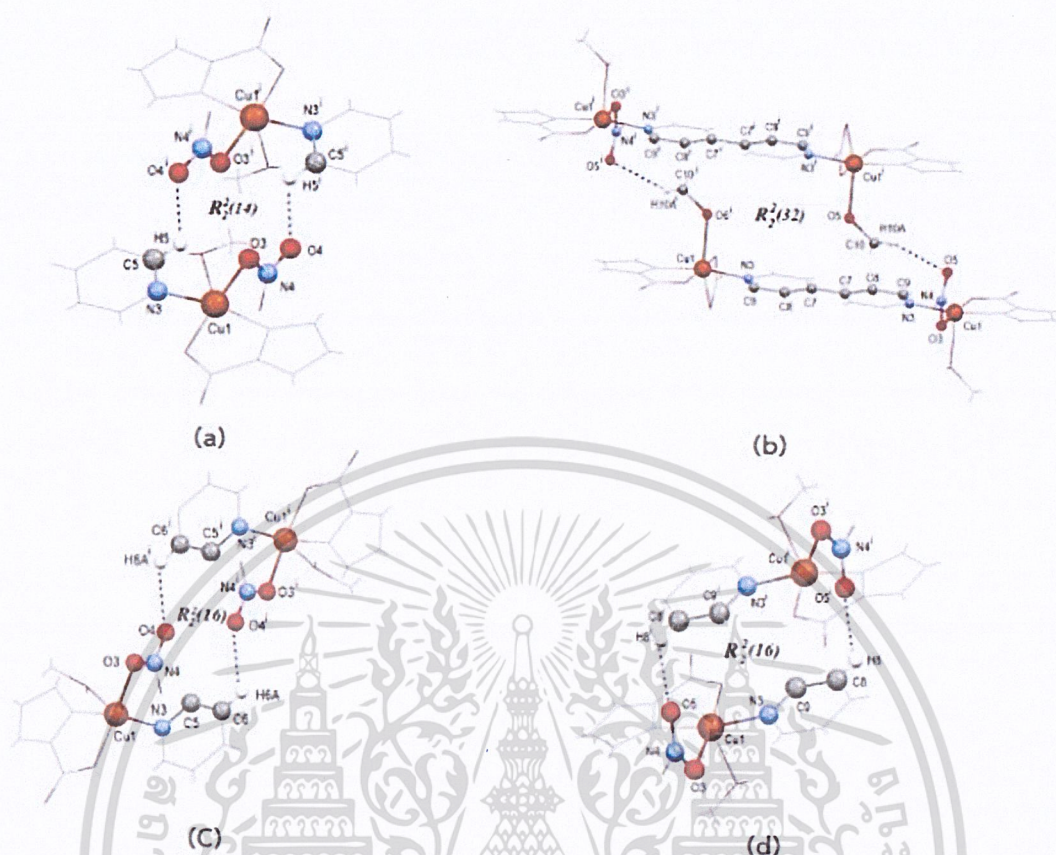
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์
แสดงในตารางที่ 4.8

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อวิเคราะห์เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนโดยใช้ทฤษฎีกราฟพบว่ามีวงแหวน $R_2^2(12)$ ที่เกิดจากหมู่คาร์บอกซิลเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลเมทานอล (รูปที่ 4.15 a) และวงแหวน $R_2^2(10)$ เกี่ยวข้องกับหมู่เอมีนและหมู่คาร์บอกซิลของลิแกนด์ 2-Hima⁻ ของโมเลกุลเดี่ยวหนึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่เอมีนและหมู่คาร์บอกซิลของลิแกนด์ 2-Hima⁻ ของอีกโมเลกุลหนึ่งที่อยู่ข้างเคียง (adjacent molecule) (รูปที่ 4.15 b) โดยวงแหวนทั้งสองนี้จัดว่าเป็นอันตรกิริยาแบบแข็งแรง (strong interactions) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการทำให้โครงสร้างผลึกเสถียร นอกจากนี้ยังพบอันตรกิริยาแบบอ่อน (weak interactions) เช่น วงแหวน $R_2^2(14)$ $R_2^2(32)$ และวงแหวน $R_2^2(16)$ อีก 2 วง ดังแสดงในรูปที่ 4.16 a-d ถ้ากำหนดให้โมเลกุลเดี่ยว $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) เป็นบัพ เครือข่ายไฮโดรเจนใน 1 ถูกจัดว่ามีโครงข่ายเป็นแบบ uninodal 10-connected sqc7 net (รูปที่ 4.18) มีสัญลักษณ์ Schläfli คือ $3^{12}\cdot 4^{30}\cdot 5^2\cdot 6$ นอกจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแล้ว ยังพบอันตรกิริยาภายในโมเลกุลด้วยเช่นกัน (intramolecular interactions) ได้แก่ วงแหวน $S_1^1(5)$ 2 วง ที่เกิดจากวงไพริดีนเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอกซิลของ 2-tza⁻ และโมเลกุลไนเตรต ดังแสดงในรูปที่ 4.17a และ 4.17b



รูปที่ 4.15 อันตรกิริยาแบบแข็งแรงในโครงสร้างผลึกของ 1 ได้แก่ (a) วงแหวน $R_2^2(12)$ และ (b) $R_2^2(10)$

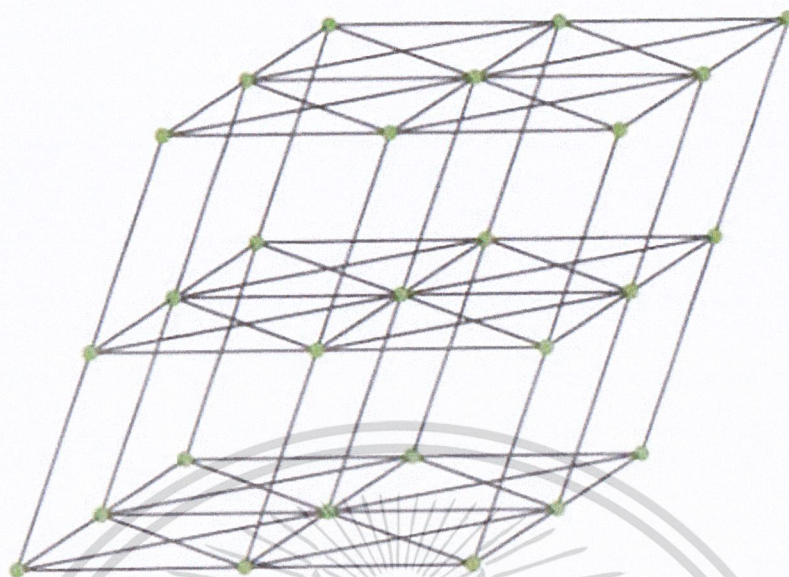


รูปที่ 4.16 อันตรกิริยาแบบอ่อนในโครงสร้างผลึกของ **1** ได้แก่ (a) วงแหวน $R_2^2(14)$ (b) วงแหวน $R_2^2(32)$ (c) วงแหวน $R_2^2(16)$ วงที่ 1 และวงแหวน $R_2^2(16)$ วงที่ 2



รูปที่ 4.17 อันตรกิริยาภายในโมเลกุล (intramolecular interactions) ในโครงสร้างผลึกของ **1** ได้แก่ (a) วงแหวน $S_7^1(5)$ วงที่ 1 และ (b) วงแหวน $S_7^1(5)$ วงที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 โครงข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบ uninodal 10-connected net ชนิด sqc7 ของสารประกอบ 1 เมื่อแต่ละบัพ (วงกลมสีเขียว) คือ โมเลกุลเดี่ยวของสารประกอบ 1

ตารางที่ 4.8 พันธะไฮโดรเจนที่พบในสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1)

D-H...A	H...A (Å)	D...A(Å)	<D-H...A	Symmetry
O6-H6...O2	1.849	2.691	164.12	-x+1, -y+1, -z+1
N2-H2...O2	1.892	2.753	165.49	-x+1, -y, -z+1
C6-H6A...O4	2.589	3.206	122.92	-x+2, -y+1, -z+2
C5-H5...O3	2.430	3.016	119.69	
C5-H5...O4	2.599	3.222	123.45	-x+2, -y+1, -z+2
C9-H9...O1	2.221	2.836	121.55	
C8-H8...O5	2.416	3.134	132.13	-x+2, -y+1, -z+1
C10-H10A...O5	2.629	3.349	130.49	x-1, y, z

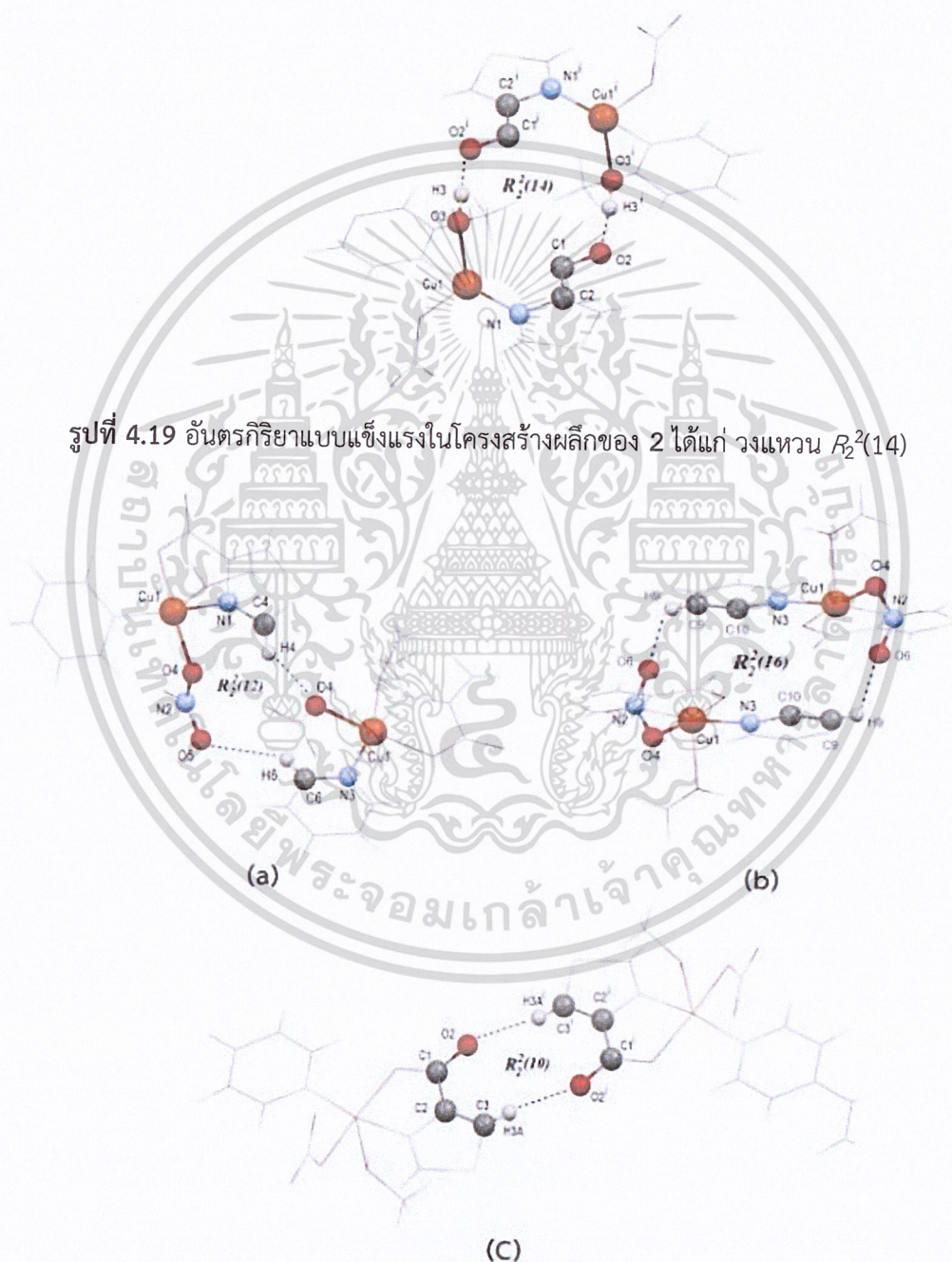
4.2.2 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

โครงสร้างของสารประกอบ 2 ก็มีลักษณะเป็นโมเลกุลเดี่ยวเช่นเดียวกับสารประกอบ 1 โดยแต่ละโมเลกุลเดี่ยวของ 2 รวมตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างผลึกผ่านอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจน ได้แก่ O-H...O และ C-H...O ดังแสดงในตารางที่ 4.9 เมื่อใช้ทฤษฎีกราฟในการอธิบายเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนพบว่า มีวงแหวนขนาดใหญ่ $R_2^2(14)$ ที่เกิดจากอันตรกิริยา O-H...O ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลและโมเลกุลเมทา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับควรใช้จนจบเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า นอล แสดงในรูปที่ 4.18 จัดว่าเป็นอันตรกิริยาแบบแข็งแรง นอกจากนี้ยังมีอันตรกิริยาแบบอ่อน เช่น วง

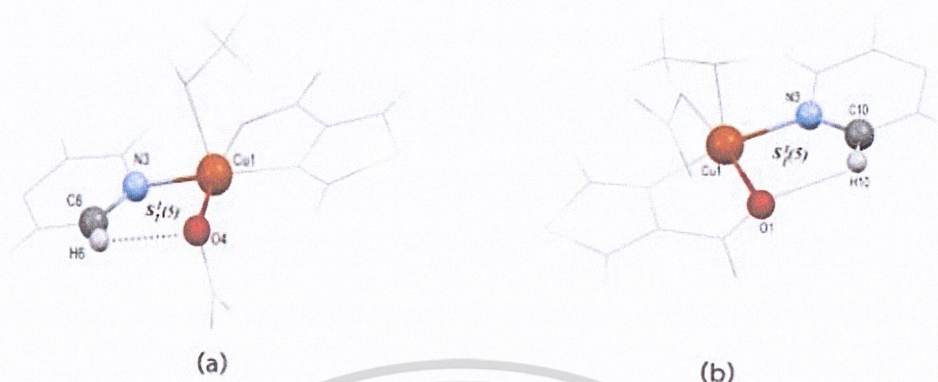
ไม่ว่ากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แหวน $R_2^2(12)$ $R_2^2(10)$ และ $R_2^2(16)$ ตลอดจนอันตรกิริยาภายในโมเลกุล ได้แก่ วงแหวน $S_1^1(5)$ 2 วง แสดงในรูปที่ 4.20 a และ 4.20 b ตามลำดับ ที่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้กับโครงสร้างผลึก ถ้ากำหนดให้ โมเลกุลเดี่ยว $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) เป็นบัพ เครือข่ายไฮโดรเจนใน 2 ถูกจัดว่ามี โครงข่ายเป็นแบบ uninodal 10-connected net ชนิด bct หรือ sqc8 (รูปที่ 4.19) มี สัญลักษณ์ Schläfli คือ $3^{12}\cdot 4^{28}\cdot 5^5$ [89]

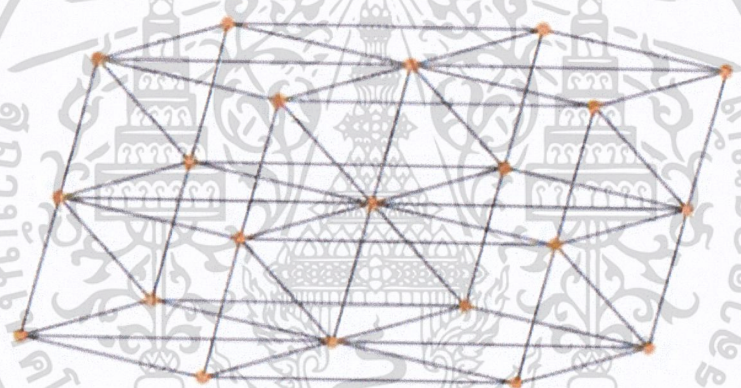


รูปที่ 4.20 อันตรกิริยาแบบอ่อนในโครงสร้างผลึกของ 2 ได้แก่ (a) วงแหวน $R_2^2(12)$ (b) วงแหวน $R_2^2(16)$ (c) วงแหวน $R_2^2(10)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับครูผู้ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 อันตรกิริยาภายในโมเลกุล (intramolecular interactions) ในโครงสร้างผลึกของ 2 ได้แก่ (a) วงแหวน $S_1^1(5)$ วงที่ 1 และ (b) วงแหวน $S_1^1(5)$ วงที่ 2



รูปที่ 4.22 โครงข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบ uninodal 10-connected net ชนิด bct หรือ sqc8 ของสารประกอบ 2 เมื่อแต่ละบัพคือ โมเลกุลเดี่ยวของ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

ตารางที่ 4.9 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

D-H...A	H...A(Å)	D...A(Å)	<D-H...A	Symmetry
O3-H3...O2	1.787	2.654	164.74	-x+1, -y+1, -z+1
C4-H4...O4	2.463	3.051	123.18	x, -y+1/2, z+1/2
C3-H3A...O2	2.317	3.121	160.64	-x+1, -y+1, -z+2
C6-H6...O4	2.486	3.013	118.95	
C6-H6...O5	2.653	3.325	133.77	x, -y+1/2, z-1/2
C9-H9...O6	2.494	3.131	130.43	-x+2, -y+1, -z+1
C10-H10...O1	2.339	2.882	118.29	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
 ไม่ควรกรณินี้ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3)

โครงสร้างของสารประกอบ 3 มีลักษณะเป็นแบบโครงข่ายโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติ ทุกหน่วยของอะตอมกลางเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ โครงสร้างผลึกของสารประกอบลักษณะนี้จะมีความแข็งแรงมากกว่าโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีเพียงแค่อันตรกิริยาอย่างอ่อนเท่านั้น (สารประกอบ 1 และ 2) ในการอธิบายเกี่ยวกับลักษณะของเครือข่าย (net) ของโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิตินี้นิยมใช้ Topology analysis ดังที่ได้อธิบายในหัวข้อ 4.1.3 และมักจะไม่ใช่ทฤษฎีกราฟในการอธิบายโครงสร้างลักษณะนี้

แต่อย่างไรก็ตาม ภายในโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 3 ก็มีอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจน $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ อยู่เช่นกัน (ตารางที่ 4.10) อันตรกิริยาเหล่านี้เกิดจากอะตอมไฮโดรเจนจากวงไพรีดีนเกิดอันตรกิริยากับอะตอมออกซิเจนจากหมู่คาร์บอกซิลหรือโมเลกุลไนเตรต ถึงแม้ว่าอันตรกิริยาเหล่านี้จัดเป็นอันตรกิริยาแบบอ่อน แต่ก็ช่วยทำให้เสถียรภาพของโครงสร้างเพิ่มขึ้นไปอีก

ตารางที่ 4.10 พันธะไฮโดรเจนที่พบในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3)

D-H...A	H...A(Å)	D...A(Å)	<D-H...A	Symmetry
C6-H6...O4	2.346	3.236	160.08	x, -y+1, z+1/2
C5-H5...O1	2.563	3.027	111.27	
C13-H13...O3	2.539	3.323	142.29	-x+1/2, -y+3/2, -z+1
C14-H14...O5	2.580	3.157	120.68	
C10-H10...O1	2.497	3.400	163.74	x, -y+1, z+1/2

4.2.4 การเปรียบเทียบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) และ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน 1 และ 2 ประกอบไปด้วยไอออนโลหะทองแดง Cu^{2+} ลิแกนด์ 4,4'-bipy ไอออนไนเตรตและเมทานอล ซึ่งอะตอมกลางของ Cu^{2+} มีเลขโคออร์ดิเนชันคือ 5 มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบบิดเบี้ยวที่เหมือนกัน และโครงสร้างเป็นไดเมอร์เหมือนกัน แตกต่างกันที่โครงสร้าง 1 ใช้ลิแกนด์ 2-Hima ซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งที่ 2 บนวงอิมิดาโซล และโครงสร้าง 2 ใช้ลิแกนด์ 4-tza ซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งที่ 4 บนวงไทอะโซล

เมื่อพิจารณาเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน 1 และ 2 ซึ่งมีลักษณะเป็น

โมเลกุลเดี่ยว โดยโมเลกุลเดี่ยวของ 1 เกิดการรวมตัวกันผ่านอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจน ได้แก่ $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ และ $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ ซึ่งมีอันตรกิริยาแบบแข็งแรง ได้แก่ วงแหวน $R_2^2(12)$ และวงแหวน

$R_2^2(10)$ เกี่ยวข้องกับหมู่เอมีนและหมู่คาร์บอกซิลของลิแกนด์ 2-Hima⁻ ของโมเลกุลเดี่ยวหนึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่เอมีนและหมู่คาร์บอกซิลของลิแกนด์ 2-Hima⁻ ของอีกโมเลกุลหนึ่งที่อยู่ข้างเคียง นอกจากนี้ยังพบอันตรกิริยาแบบอ่อน ได้แก่ วงแหวน $R_2^2(14)$ $R_2^2(32)$ และวงแหวน $R_2^2(16)$ อีก 2 วง และยังพบอันตรกิริยาภายในโมเลกุล ได้แก่ วงแหวน $S_1^1(5)$ 2 วง ส่วนโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน 2 เกิดการรวมตัวกันผ่านอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจน ได้แก่ O-H...O และ C-H...O ซึ่งมีอันตรกิริยาแบบแข็งแรง ได้แก่ วงแหวน $R_2^2(14)$ ที่เกิดจากอันตรกิริยา O-H...O ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลและโมเลกุลเมทานอล นอกจากนี้ยังมีอันตรกิริยาแบบอ่อน ได้แก่ วงแหวน $R_2^2(12)$ $R_2^2(10)$ และ $R_2^2(16)$ และยังพบอันตรกิริยาภายในโมเลกุล ได้แก่ วงแหวน $S_1^1(5)$

4.3 การวิเคราะห์ Hirshfeld surface ของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) และ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

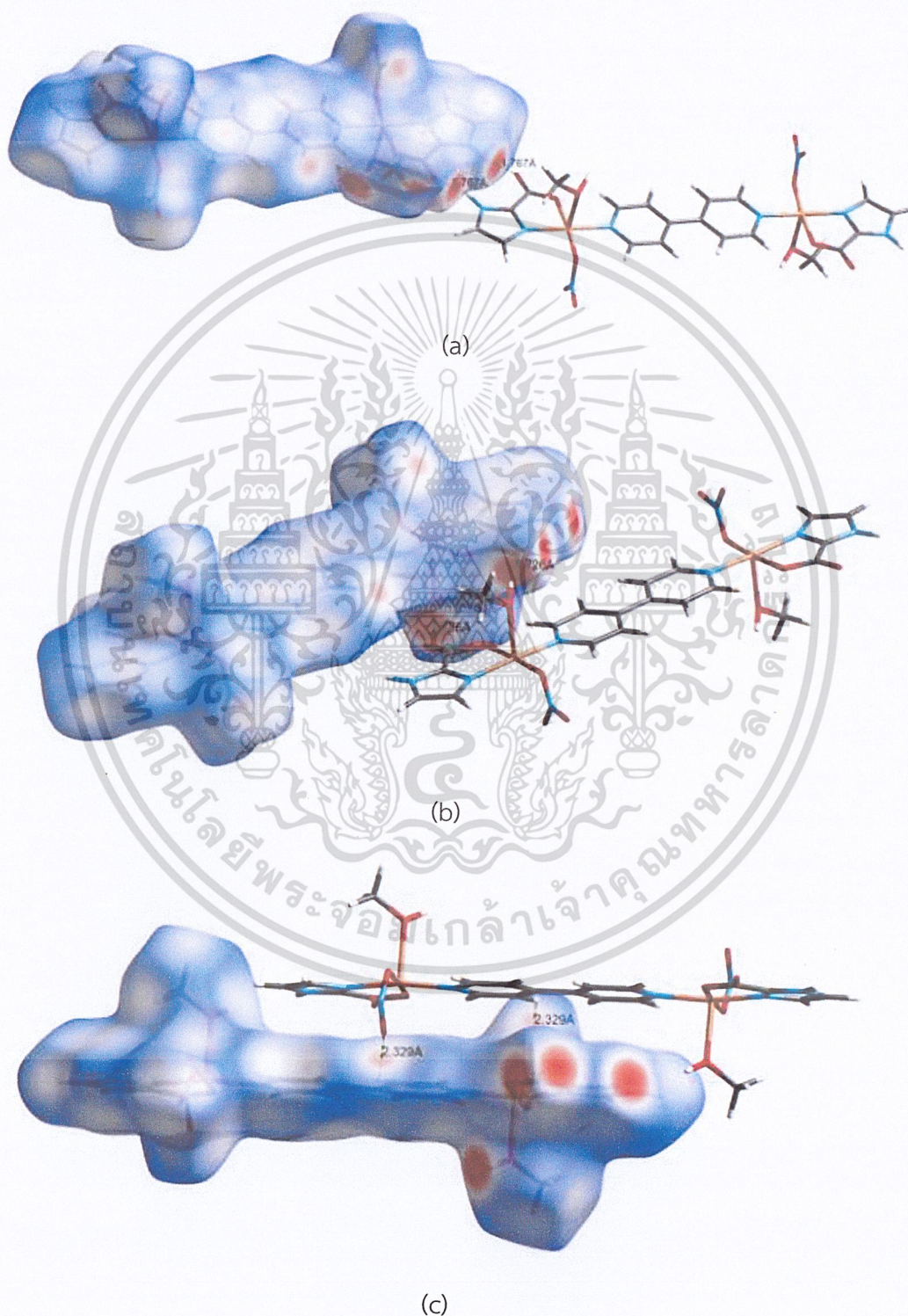
ในหัวข้อที่ 4.2.4 ที่เกี่ยวกับการเปรียบเทียบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ 1 และ 2 โดยใช้ทฤษฎีกราฟ ถึงแม้ว่าทฤษฎีนี้จะให้ข้อมูลที่ค่อนข้างชัดเจนว่าลักษณะเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบทั้งสองต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามทฤษฎีดังกล่าวยังไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลชนิดอื่นที่อาจมีอยู่ในโครงสร้างผลึกหรือทำให้เห็นภาพ (visualization) อันตรกิริยาแบบอ่อนที่เกิดขึ้นรอบๆ โมเลกุลที่สนใจ รวมถึงไม่สามารถให้ข้อมูลเชิงปริมาณของอันตรกิริยาเหล่านั้นได้ ในหัวข้อนี้จะเป็นการนำ Hirshfeld surface มาใช้ในการวิเคราะห์เพื่อให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแบบสมบูรณ์ครบถ้วน โดย Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 1 และ 2 จะถูกคำนวณโดยใช้ฟังก์ชัน d_{norm} และวาดโดยใช้โปรแกรม CrystalExplorer เวอร์ชัน 17.5

4.3.1 Hirshfeld surface ของ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1)

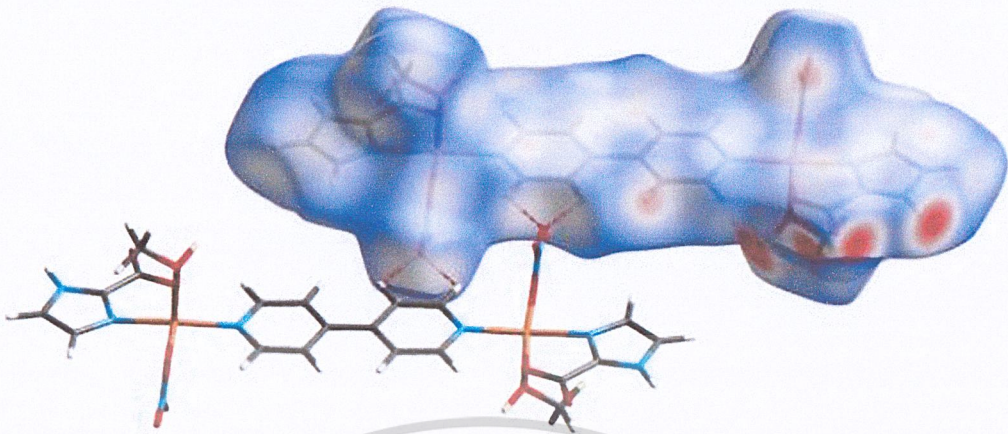
จากการวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารประกอบ 1 โดยใช้ Hirshfeld surface พบว่า อันตรกิริยาหลัก (dominant) คือพันธะไฮโดรเจน โดยพันธะไฮโดรเจนแบบแข็งแรง N-H...O และ O-H...O จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงเข้มขนาดใหญ่บน Hirshfeld surface ส่วนพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน C-H...O จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงอ่อนขนาดเล็ก และจาก fingerprint plot พบว่าอันตรกิริยา H...O/O...H เหล่านี้คิดเป็น 44.9% ของพื้นผิวทั้งหมด ถัดมาเป็นอันตรกิริยาระหว่าง H...H ที่จัดว่าเป็นอันตรกิริยาหนึ่งที่มีนัยสำคัญในโครงสร้างผลึก คิดเป็น 28.5% ของพื้นผิว นอกจากนี้ยังมีอันตรกิริยา H...C/C...H O...C/C...O และ H...N/N...H ที่คิดเป็น 7.2% 4.9% และ 4.4% ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนอีก 10.1% ที่เหลือเป็นอันตรกิริยาชนิดอื่นๆ รูปที่ 4.23 และ 4.24 แสดงตัวอย่าง Hirshfeld surface ของสารประกอบ 1 และ fingerprint plots ที่ได้จากการวิเคราะห์

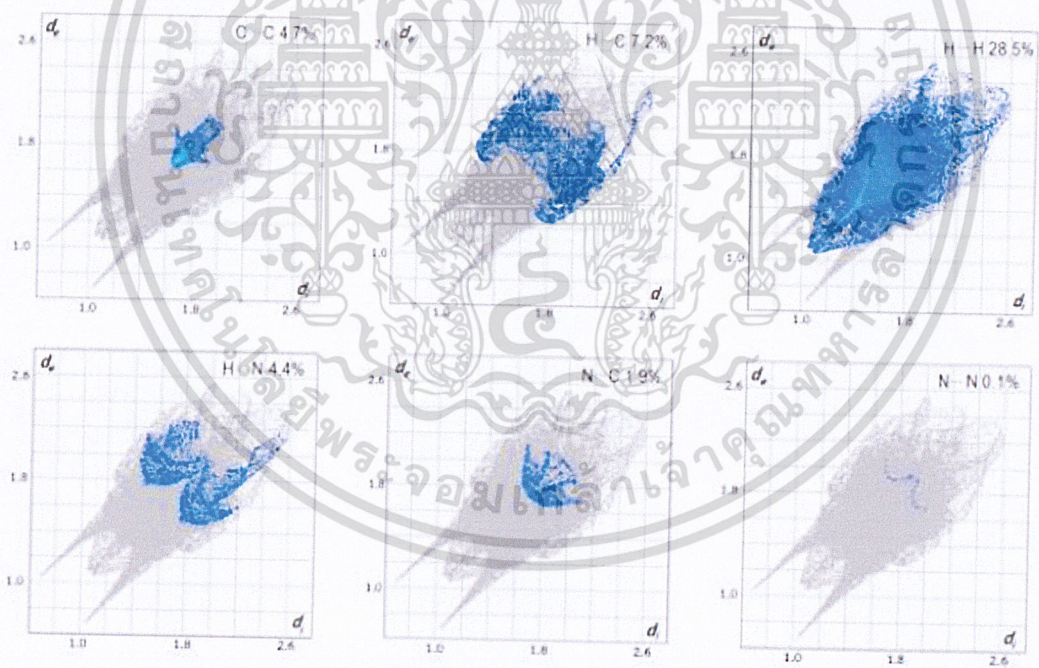


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

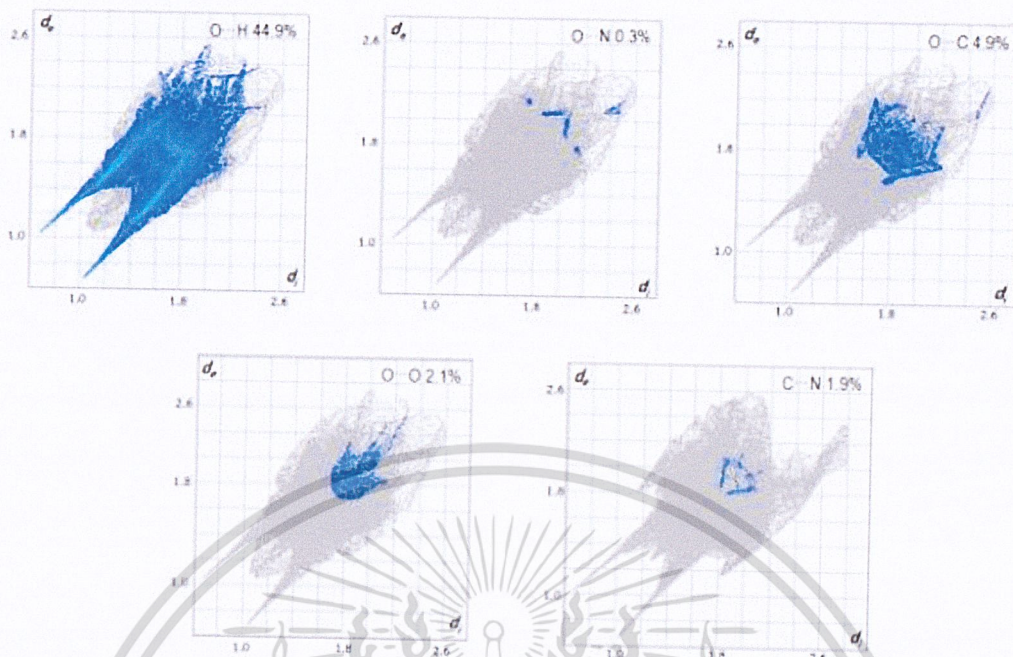


(d)

รูปที่ 4.23 Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 1 โดยอันตรกิริยาแบบแข็งแรงจะเห็นเป็นวงกลมสีแดงเข้ม (a และ b) และอันตรกิริยาแบบอ่อนจะเห็นเป็นวงกลมสีแดงอ่อน (c และ d)



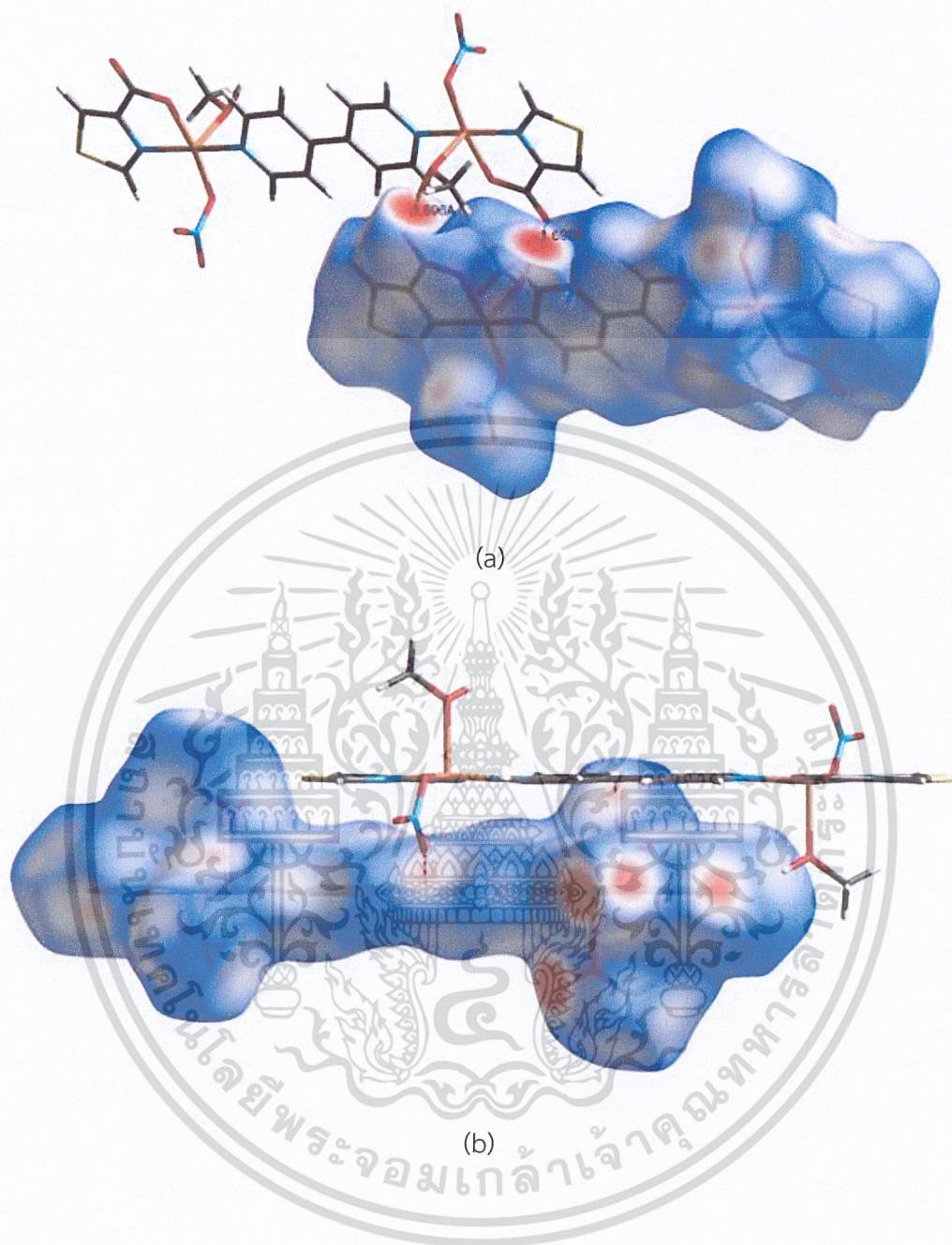
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



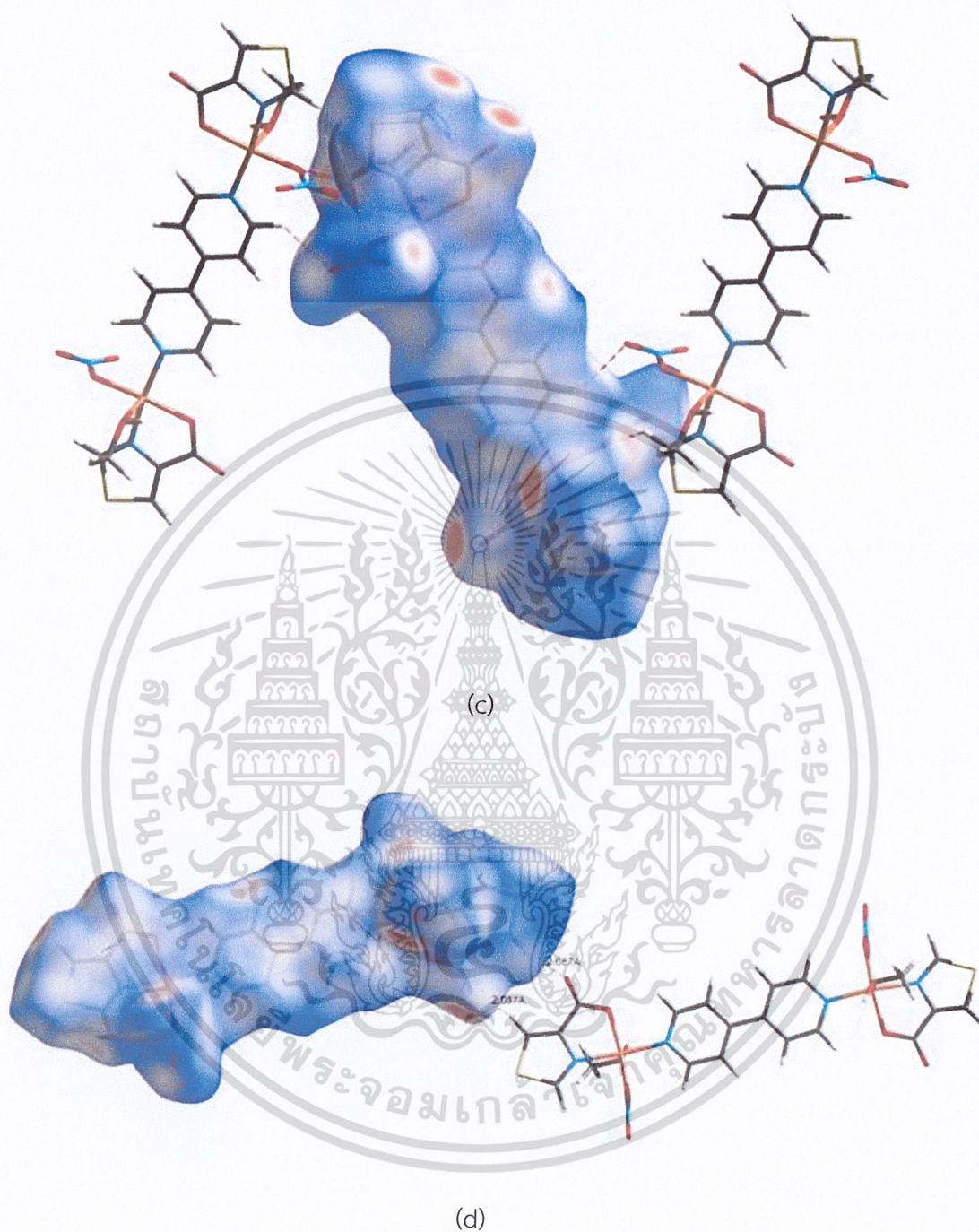
รูปที่ 4.24 Fingerprint plots ของ Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 1

4.3.2 Hirshfeld surface ของ $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{MeOH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

อันตรกิริยาหลักที่พบในสารประกอบ 2 คือพันธะไฮโดรเจน เช่นเดียวกับสารประกอบ 1 โดยพันธะไฮโดรเจนแบบแข็งแรง $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงเข้มขนาดใหญ่บน Hirshfeld surface ส่วนพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงอ่อนขนาดเล็ก และจาก fingerprint plot พบว่าอันตรกิริยา $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ เหล่านี้คิดเป็น 43.4% ของพื้นผิวทั้งหมด ซึ่งค่อนข้างใกล้เคียงกับค่าของสารประกอบ 1 แต่อันตรกิริยาระหว่าง $\text{H}\cdots\text{H}$ ในสารประกอบ 2 มีเพียงแค่ 18.4% ซึ่งน้อยกว่าค่าของสารประกอบ 1 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในสารประกอบ 1 มีหมู่เอมีน ($\text{N}\text{-H}$ group) บนวงของ 2-Hima ทำให้มีจำนวนอะตอมไฮโดรเจนมากกว่าสารประกอบ 2 โอกาสที่จะเกิดอันตรกิริยานี้จึงมีมากกว่า สิ่งที่น่าสนใจที่พบก็คืออันตรกิริยาที่เกี่ยวข้องกับอะตอมซัลเฟอร์ ได้แก่ $\text{H}\cdots\text{S}/\text{S}\cdots\text{H}$ และ $\text{O}\cdots\text{S}/\text{S}\cdots\text{O}$ ซึ่งพบแค่ในสารประกอบ 2 โดยคิดเป็น 10.9% และ 3.4% ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากการมีอยู่ของอะตอมซัลเฟอร์บนวงโทอะโซลของลิแกนด์ 2-tza⁻ นอกจากนี้ยังมีอันตรกิริยา $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$ และ $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ ที่คิดเป็น 5.9% 5.4% และ 3.8% ตามลำดับ ส่วนอีก 8.8% ที่เหลือเป็นอันตรกิริยาอย่างอ่อนชนิดอื่นๆ รูปที่ 4.25 และ 4.26 แสดงตัวอย่าง Hirshfeld surface ของสารประกอบ 2 และ fingerprint plots ที่ได้จากการวิเคราะห์

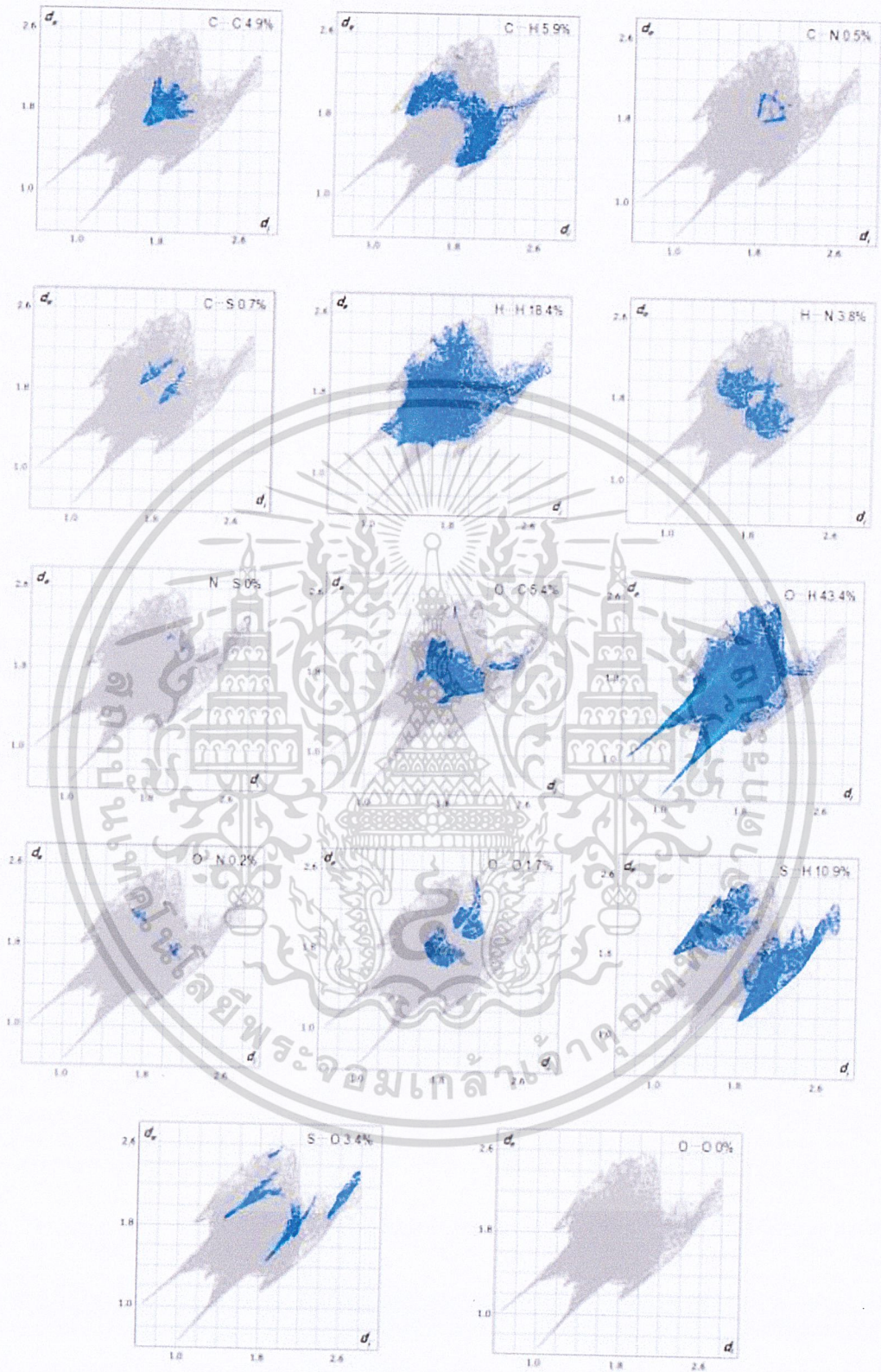


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



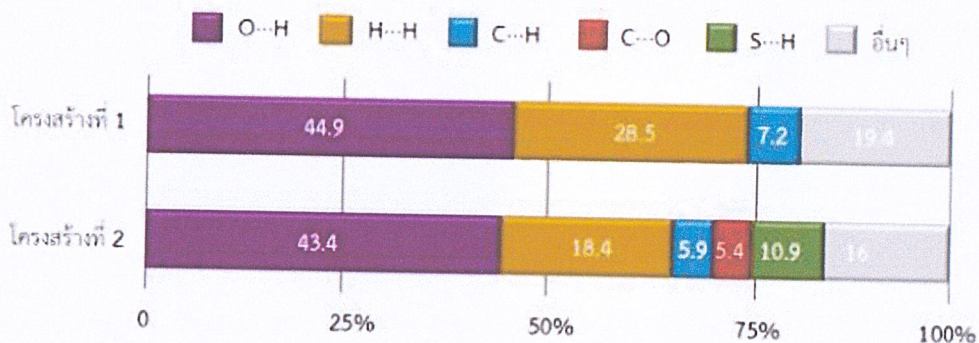
รูปที่ 4.25 Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 2 โดยอันตรกิริยาแบบแข็งแรงจะเห็นเป็นวงกลมสีแดงเข้ม (a) และอันตรกิริยาแบบอ่อนจะเห็นเป็นวงกลมสีแดงอ่อน (b-d)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26 Fingerprint plots ของ Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.27 ร้อยละของอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ บน Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 1 และ 2

4.4 การประยุกต์ใช้งานสารประกอบ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3) ในการเป็นวัสดุกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

จากที่ทราบในหัวข้อ 4.1.3 เกี่ยวกับโครงสร้างของสารประกอบ 3 ว่าเป็นแบบโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติและมีรูพรุนภายในโครงสร้างหรือเรียกอีกอย่างว่าเป็นโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) และจากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องที่ได้กล่าวไปในบทที่ 2 จึงอาจกล่าวได้ว่าโครงสร้างของสารประกอบ 3 นั้นมีลักษณะที่เหมาะสมต่อการนำไปทดสอบเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกักเก็บแก๊ส เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากมาจากสถานการณ์การระบาดเกี่ยวกับไวรัสโควิด-19 (COVID-19) ทำให้ผู้วิจัยไม่สามารถทำการทดลองต่อเพื่อบรรลุวัตถุประสงค์นี้ได้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่ที่มีไอออนโลหะ Cu^{2+} และลิแกนด์คือ 4,4'-ไบไพรีดีนกับอะโซลคาร์บอกซิเลตเป็นองค์ประกอบ ได้ผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน 3 ชนิด ได้แก่ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) และ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3) จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวพบว่าสารประกอบ 1 และ 2 มีโครงสร้างเป็นแบบไดเมอร์ ในขณะที่สารประกอบ 3 มีโครงสร้างเป็นแบบโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ 3 มิติและมีรูพรุน นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างของลิแกนด์อะโซลคาร์บอกซิเลตมีบทบาทสำคัญต่อการกำหนดลักษณะโครงสร้างของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ กล่าวคือ 2-Hima^- และ 4-tza^- แสดงรูปแบบของการโคออร์ดิเนชันแบบ [N,O]-คีเลตตั้ง มักนำไปสู่การเกิดโครงสร้างแบบโมเลกุลเดี่ยวหรือ 0 มิติ (สารประกอบ 1 และ 2) ในขณะที่ 2-tza^- สามารถเกิดพันธะในรูปแบบคีเลตตั้ง-บริจจิ่ง จึงเอื้อต่อการเกิดโครงข่ายแบบหลายมิติ (สารประกอบ 3)

ถึงแม้ว่าสารประกอบ 1 และ 2 จะมีโครงสร้างโมเลกุลที่คล้ายคลึงกัน แต่เนื่องมาจากโครงสร้างของลิแกนด์แตกต่างกันทำให้การจัดเรียงตัวของไดเมอร์ของแต่ละสารประกอบในหน่วยเซลล์มีความแตกต่างกันอย่างสิ้นเชิง สารประกอบ 1 ตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก หมู่ปริภูมิเป็นแบบ $F\bar{1}$ มีจำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์เท่ากับ 2 ไม่มีศูนย์กลางสมมาตรภายในโมเลกุล และมีหน่วยเซลล์พารามิเตอร์ดังนี้ ความยาวแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ ได้แก่ a b และ c มีค่าเท่ากับ 7.9746(4) Å, 8.1379(4) Å และ 10.6491(6) Å ตามลำดับ ในขณะที่มุม α β และ γ เท่ากับ 74.238(2)°, 81.825(2)° และ 80.055(2)° โดยหน่วยเซลล์นี้มีปริมาตรเท่ากับ 651.79(6) Å³ ในขณะที่สารประกอบ 2 ตกผลึกอยู่ในระบบโมโนคลินิก หมู่ปริภูมิเป็นแบบ $P2_1/C$ มีจำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์เท่ากับ 4 ไม่มีศูนย์กลางสมมาตรภายในโมเลกุล และมีหน่วยเซลล์พารามิเตอร์ดังนี้ ความยาวแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ ได้แก่ a b และ c มีค่าเท่ากับ 7.9391(5) Å, 20.7612(14) Å และ 8.3501(5) Å ตามลำดับ ในขณะที่มุม α β และ γ เท่ากับ 90°, 101.363(4)° และ 90° โดยหน่วยเซลล์นี้มีปริมาตรเท่ากับ 1,349.33(15) Å³ ทั้งนี้เนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่เกิดระหว่างโมเลกุลของไดเมอร์ในสารประกอบ 1 และ 2 แตกต่างกัน ทำให้เครือข่ายซูปราโมเลกุล 3 มิติของสารประกอบทั้งสองแตกต่างกัน โดยสารประกอบ 1 มีโครงข่ายแบบ uninodal 10-connected net ชนิด sqc7 และ 2

มีโครงข่ายแบบ uninodal 10-connected net ชนิด bct หรือ sqc8 ส่วนโครงสร้างของสารประกอบ 3 ถือว่าเป็นโครงสร้างเดียวที่จัดว่าเป็น MOFs มีลักษณะเครือข่ายเป็นแบบ uninodal

4-connected net ชนิด irl ซึ่งมีความเหมาะสมต่อการนำไปทดสอบสมบัติการกักเก็บแก๊สโมเลกุลเล็ก เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ตลอดจนแก๊สไฮโดรเจน ต่อไปในอนาคต

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการทำการทดลองปลูกผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อนพบว่าไม่สามารถทำได้ตามที่วางแผนหรือที่คาดหวังไว้ได้ทั้งหมด เช่น ในบางการทดลองเมื่อใส่สารละลายโลหะและสารละลายลิแกนด์รวมกันแล้วเกิดตะกอนในทันที ซึ่งไม่สามารถทำการวิเคราะห์หาโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวได้

กรดโทอะโซล-2-คาร์บอกซิลิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิติดลบ จึงมีความจำเป็นต้องเก็บไว้ในที่เย็นจัด ทั้งนี้ผู้วิจัยพบเจอปัญหาเมื่อนำสารนี้ออกมาซึ่งเพื่อทำการทดลอง สารเกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นของเหลวอย่างรวดเร็ว ทำให้ยากต่อการชั่งน้ำหนักที่แน่นอน

เนื่องจากมาจากสถานการณ์การระบาดของไวรัสโควิด-19 (COVID-19) ทำให้ผู้วิจัยไม่สามารถทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อให้บรรลุวัตถุประสงค์ในการนำ MOF ที่สังเคราะห์ไปทดสอบเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไปได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Wu, S., Wang, L., Cai, Q., and Yan, X. 2020. "Potential impact assessment for China's dry and wet areas under global warming targets". *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 102838.
- [2] Li, Z., Fang, G., Chen, Y., Duan, W., and Mukanov, Y. 2020. "Agricultural water demands in Central Asia under 1.5 °C and 2.0 °C global warming". *Agricultural Water Management*, 231, 106020.
- [3] Jacob, N. K., Jørgen N. J., Poul-Jacob V., and Ole, B. 2009. "Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents". *Energy Procedia*. c783-c790.
- [4] Furukawa, H., Ko N., Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., Choi, E. Ozur-Yazaydin, A., Snnurr, R.Q., O'Keeffe, M., Kim, J., and Yaghi O.M. 2010. Ultrahigh porosity in petal-organic frameworks. 329(5990) : 424-428.
- [5] Li, J. R., Ma, Y., McCarthy, M.C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H. K., Balbuena, B.P., and Zhou C.-H. 2011. "Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks." *Coordination Chemistry Reviews*. 255(15-16) : 1791-823.
- [6] Millward, A.R., and Yaghi, O.M. 2005. "Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature." *Journal of the American Chemical Society*. 127(51) : 17998-9.
- [7] He, X., Chen, D. R., and Wang, W. N. 2019. "bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) synthesized using the spray method for tunable CO₂ adsorption." *Chemical Engineering Journal*. 122825.
- [8] Ullah, S., Bustam, M. A., Al-Sehemi, A. G., Assiri, M. A., Abdul K. F. A., Mukhtar A., and Gonfa, G. 2020. "Influence of post-synthetic graphene oxide (GO) functionalization on the selective CO₂/CH₄ adsorption behavior of MOF-200 at different temperatures; an experimental and adsorption isotherms study."

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เผยแพร่โดยศูนย์วิจัยการใช้น้ำมันเพื่อการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [9] Wibowo, A. H., Hasanah, Y. I. F., Firdaus, M., Widjonarko, D. M., and Cepeda, J. 2018. "Efficient CO₂ adsorption by Cu(II) acetate and itaconate bioproduct based MOF." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2910–2917.
- [10] Putkham, A. 2010. "Synthesis characterisation and gas adsorption studies for metal organic framework materials" Ph.D. thesis, Newcastle upon Tyne : Newcastle University.
- [11] Fletcher, A.J., Uygur, Y. and Thomas, K.M. 2007. "Role of surface functional groups in the adsorption kinetics of water vapor on microporous activated carbons." *The Journal of Physical Chemistry C*. 111(23) : 8349-8359.
- [12] Thomas, K.M. 2003. "Hydrogen adsorption and storage on porous materials." *Catalysis Today*. 120(3-4) : 389-398.
- [13] Berger, A.H., and Bhowm A.S. 2011. "Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption." *Energy Procedia*. 4(0) : 562-567.
- [14] Kitagawa, S., Kitaura, R., and Noro, S. i. 2004. "Functional porous coordination polymers." *Angewandte Chemie International Edition*. 43(18) : 233-475.
- [15] James, S.L. 2003. "Metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews*. 32(5) : 276-88.
- [16] Janiak, C., & Vieth, J. K. (2010). "MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)." *New Journal of Chemistry*. 34(11), 2366.
- [17] Kitagawa, S., Kitaura, R., and Noro, S. I. 2004. "Functional porous coordination polymers." *Angewandte Chemie International Edition*. 43(18) : 233-475.
- [18] James, S.L. 2003. "Metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews*. 32(5) : 276-288.
- [19] Zheng, B., Bai J., Duan, J., Wojtas, L., and Zaworotko, M. J. 2012. "Enhanced CO₂ binding affinity of a high-uptake rht-type metal-organic framework decorated with acylamide groups." *Journal of the American Chemical Society*. 133(4) : 748-751.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [20] Xiang, Z., Leng, S., and Cao, D. 2012. "Functional group modification of metal-organic frameworks for CO₂ capture." *The Journal of Physical Chemistry C*. 116(19) : 10573-10579.
- [21] Desai, A. V., Sharma, S., Let, S., and Ghosh, S. K. 2019. "N-donor linker based metal-organic frameworks (MOFs): advancement and prospects as functional materials." *Coordination Chemistry Reviews*. 395 : 146–192.
- [22] Lin, Z. J., Lü J., Hong, M., and Cao, R. 2014. "Metal-organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications." *Chemical Society Review*. 43(16) : 5867–5895.
- [23] Jin, A. P., Chen, Z. W., Wang, M. S., and Guo, G. C. 2019. "[Zn(OOCH)₂(4,4'-bipyridine)] : A metal-organic-framework (MOF) with X-ray-induced photochromic behaviour at room temperature." *Dyes and Pigments*. 163(1) : 656–659.
- [24] Peña-Méndez, E. M., Mawale, R. M., Conde-González, J. E., Socas-Rodríguez, B., Havel, J., and Ruiz-Pérez, C. 2020. "Metal organic framework composite, nano-Fe₃O₄@Fe-(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid)." *for solid phase extraction of blood lipid regulators from water*. 207(1) : 120-275.
- [25] Stock, N., and Biswas, S. 2011. "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) : routes to various MOF topologies, morphologies and composites." *Chemical Reviews*. 112(2) : 933–969.
- [26] Fu, Y. Y., Yang, C. X., and Yan, X. P. 2012. "Control of the coordination status of the open metal sites in metal-organic frameworks for high performance separation of polar compounds." *Langmuir*. 28(17) : 6794–6802.
- [27] Seetharaj, R., Vandana, P. V., Arya, P., and Mathew, S. 2016. "Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture." *Arabian Journal of Chemistry*. 295-315.
- [28] He, H., Hashemi, L., Hu, M. L., and Morsali, A. 2018. "The role of the counterion in metal-organic frameworks' chemistry and applications." *Coordination Chemistry Reviews*. 376 : 319–347.
- [29] Banglin, C., Yanyan, J., Ming, X., Frank, R. F., Eric, J. H., Jalal, U. M., Chengdu, L., and Sheng, D. 2008. "metal-organic framework with rationally tuned micropores

- for selective adsorption of water over methanol.” *Inorganic Chemistry*. 47(13) : 5543-5545
- [30] Lin, Z. J., Lü, J., Hong, M., and Cao, R. 2014. “Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications.” *Chemical Society Reviews*. 43(16) : 5867–5895.
- [31] Li, J. R., Kuppler, R. J., and Zhou, H. C. 2009. “Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks.” *Chemical Society Reviews*. 33 : 1477-1504.
- [32] Furukawa, H., Ko, N, Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., Choi, E., Snurr, R.Q., O’Keeffe, M., Kim, J. and Yaghi, O.M., 2010. “Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks.” *Science*. 329 : 424-428.
- [33] Xiang, S., Zhou, W., Gallegos, J.M., Liu, Y., and Chen, B. 2009. “Exceptionally high acetylene uptake in a microporous metal-organic framework with open metal sites.” *Journal of the American Chemical Society*. 131(34) : 12415-9.
- [34] Putkham, A., and Thomas, K.M. 2012. “Applications of novel Cu-MOF for hydrogen storage and air separation.” *The 6th Pure and Applied Chemistry International Conference*. Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University and Chemical Society of Thailand. c1045-c1048.
- [35] Putkham, A. 2011. “Kinetic molecular sieving of oxygen, nitrogen and argon on metal organic frameworks and a carbon molecular sieve.” *9th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids - COPS 9; 5th- 8th June Dresden*. Germany : DECHEMA Society for Chemical Technology and Biotechnology. c150.
- [36] Ghosh, A., and Das, G. 2020. “Green synthesis of Sn(II)-BDC MOF: referential and efficient adsorption of anionic dyes.” *Microporous and Mesoporous Materials*. 110039.
- [37] Mendoza-Cortes, J.L., Han, S.S., Furukawa, H., Yaghi, O.M., and Goddard, W.A. 2010. “Adsorption mechanism and uptake of methane in covalent organic frameworks: Theory and Experiment.” *The Journal of Physical Chemistry*. 114 :

- [38] Uemura, T., Kitaura R., Ohta, Y., Nagaoka, M. and Kitagawa, S. 2006. "Nanochannel-Promoted Polymerization of Substituted Acetylenes in Porous Coordination Polymers." *Angewandte Chemie International Edition*. 45 : 4112–4116.
- [39] Kuppler, R. J. 2009. "Potential applications of metal-organic frameworks." *Chemical Society Reviews*. 253 : 3042-3066.
- [40] Famasseng, D., Aguado, S., and Pinel, C. 2009. "Metal-organic frameworks opportunities for catalysis." *Angewandte Chemie*. 48 : 7502 7513.
- [41] Wu, S. T., Wu, Y. R., Kang, Q. Q., Zhang, H., Long, L. S., Zheng, Z. P., Huang, R. B., and Zheng, L. S. 2007. "Chiral Symmetry Breaking by Chemically Manipulating Statistical Fluctuation in Crystallization." *Angewandte Chemie International Edition*. 46 : 8475.
- [42] Zhang, K. L., Gao, H.-Y., Pan, Z. C., Liang, W., and Diao, G. W. 2007. "Preparation and characterization (OM) three-dimensional metal-organic Jo photoluminescent supramolecular networks." *Angewandte Chemie*. 26 : 5177-5184.
- [43] Liu, W., Ye, L., Liu, X., Yuan, L., Lu, X., and Jiang, J., 2008. "Rapid synthesis of a novel cadmium imidazole-4,5-dicarboxylate metal-organic framework under microwave-assisted solvothermal condition." *Inorganic Chemistry Community*. 11 : 1250-1252.
- [44] Conry, R. R. 2011. "Copper: Inorganic & Coordination Chemistry based in part on the article Copper : Inorganic & Coordination Chemistry which appeared in the Encyclopedia of Inorganic Chemistry." 1st ed. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry.
- [45] Wells, A. F. 1984. "Structural Inorganic Chemistry." Clarendon Press : Oxford.
- [46] Zuo, J. M., Kim, M., O'Keeffe, M., and J. C. H. 1999. "Spence." *Nature*. c401
- [47] Berthold, H. J., Born, J., and Wartchow, R. 1988. "The crystal structure of copper(I)sulfate Cu_2SO_4 ." *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*. 183(1-4).
- [48] Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., and Long, J. R. 2007. "Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of $\text{Zn}_4\text{O}(1,4-$

เอกสารนี้เป็น and handling on the hydrogen storage properties of $\text{Zn}_4\text{O}(1,4-$
 เอกสารนี้เป็นการให้ข้อมูลเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

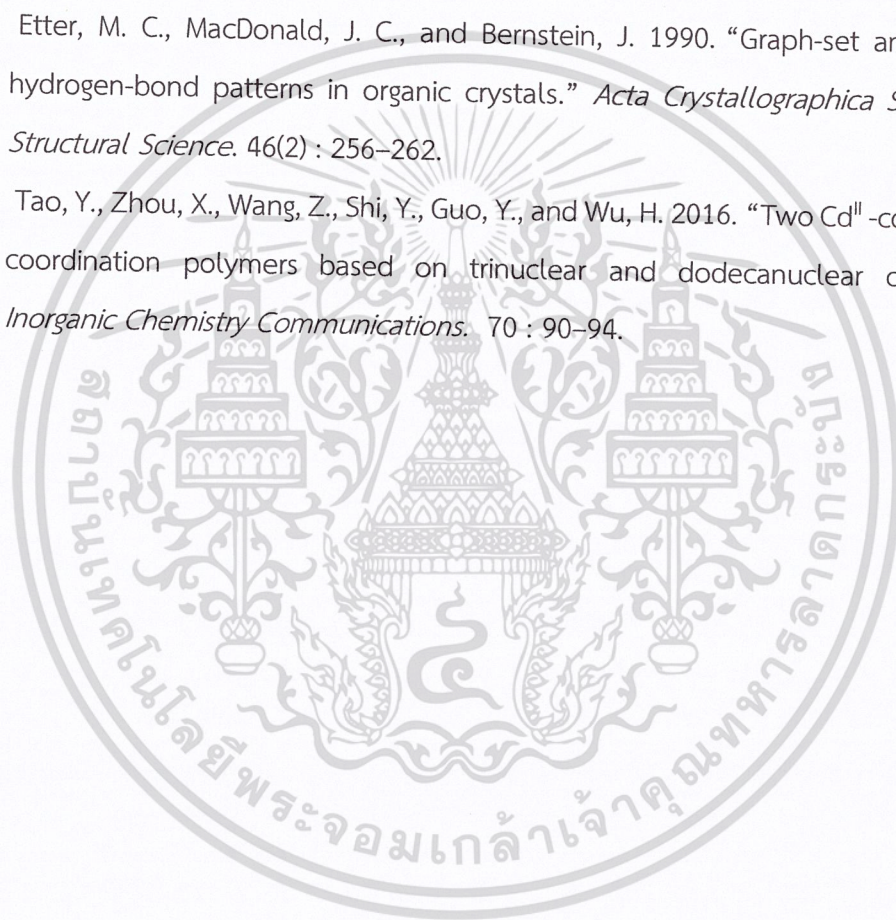
- benzenedicarboxylate)₃(MOF-5).” *Journal of the American Chemical Society*. 129(46) : 14176–14177.
- [49] Dinca, M., Yu, A. F., and Long, J. R. 2006. “Microporous metal–organic frameworks incorporating 1,4-benzeneditetrazolate: syntheses, structures, and hydrogen storage properties.” *Journal of the American Chemical Society*. 128(27) : 8904–8913.
- [50] Blake, A. J., Brooks, N. R., Champness, N. R., Crew, M., Hanton, L. R., Hubberstey, P., and Schröder, M. 1999. “Two- and three-dimensional CuSCN co-ordination networks including new CuSCN structural motifs.” *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*. (16) : 2813–2817
- [51] McLauchlan, C. C., Hooker, J. D., Jones, M. A., Dymon, Z., Backhus, E. A., Greiner, B. A., Dorner, N. A., Youkhana, M. A., and Manus, L. M., 2010. “Inhibition of acid, alkaline, and tyrosine (PTP1B) phosphatases by novel vanadium complexes.” *Journal of Inorganic Biochemistry*. 104(3) : 274–281.
- [52] Gundhla, I. Z., Walmsley, R. S., Ugirinema, V., Mnonopi, N. O., Hosten, E., Betz, R., Frost, C. L., and Tshentu, Z. R., 2015. “pH-Metric chemical speciation modeling and studies of in vitro antidiabetic effects of bis[(imidazolyl) carboxylato]oxidovanadium(IV) Complexes.” *Journal of Inorganic Biochemistry*. 145 : 11–18.
- [53] Zhi-Yong X, Z. Y., Li, L., Zhao, X.-J., and Chen, H.-M., 2013. “Diaquabis(1H-imidazole-4-carboxylato-κ²N³,O₄)manganese(II).” *Acta Crystallographica Section E* E69 : m172.
- [54] Chen, W. S., 2012. “Diaqua-bis-(1H-imidazole-4-carboxylato-κ²N³,O)cobalt(II).” *Acta Crystallographica Section E*. 68 : 1246.
- [55] Artetxe, B., Felices, L. S., Pache, A., Reinoso, S., and Gutiérrez-Zorrilla J. M., 2014. “Diaqua-bis-(1H-imidazole-4-carboxylato-κ²N³,O)cobalt(II).” *Acta Crystallographica Section E*. E69 : m94.
- [56] Zheng, S., Cai, S., Fan J., and Zhang, W., 2011. “Trans-diaquabis(1H-imidazole-4-carboxylato-κ²N³,O₄)nickel(II).” *Acta Crystallographica Section E*. E67 : 865.
- [57] Sun, Y.-G., Guo, M.-Y., Xiong, G., Ding, F., Wang, L., Jiang, B., Zhu, M.C., Gao, E.-J., and Verpoort, F., 2010. “hydrothermal synthesis, structure, and

- photoluminescence of four complexes based on 1H-imidazole-4,5-dicarboxylate or 1H-imidazole-2-carboxylate ligands.” *Journal of Coordination Chemistry*. 63(24) : 4188-4200.
- [58] Kondo, M., Shimizu, E., Horiba, T., Tanaka, H., Fuwa, Y., Nabari, K., Unoura, K., Naito, T., Maeda, K., and Uchida, F., 2003. “New copper(II) complexes connected by NH...O=C and NH...S=C Intermolecular hydrogen bonds.” *Chemical Letters*. 32(10) : 944-945.
- [59] Cheng, Y.-F., Lu, X.-M., and Wang, G., 2014. “Cu^{II} Complexes with co-planar [Cu^{II}(N-N)(HIMC)], their anti-cancer activities, ΔG, ΔE and solid luminescence.” *Dalton Transactions*. 43(14) : 5357-5363.
- [60] He, H. S., 2006. “[Hydridotris(5-methyl-3-phenyl-pyrazol-1-yl)borato-κ³N²,N²,N²](1H-imidazole-4-carboxylato-κ²N,O)zinc(II) methanol solvate.” *Acta Crystallographica Section E*. E62 : 3535-3536.
- [61] Gryz, M., Starosta, W., and Leciejewicz, J., 2007. “Monomeric molecules in the crystal structures of magnesium(II) and zinc(II) complexes with imidazole-4-carboxylate and water ligands.” *Journal of Coordination Chemistry*. 60(5) : 539-546.
- [62] Shuai, W., Cai, S., and Zheng, S., 2011. “Diaquabis(1H-imidazole-4-carboxylato-κ²N³, O)zinc.” *Acta Crystallographica Section E*. E67 : 897.
- [63] Mundwiler, S., Kündig, M., Ortner, K., and Alberto, R., 2004. “A new [2 + 1] mixed ligand concept based on [^{99m}Tc(OH₂)₃(CO)₃]⁺: A basic study.” *Dalton Transaction*. 2004 : 1320-1328.
- [64] Deng, Y., Liu, H., Yu, B., and Yao, M., 2010. “Supramolecular coordination assemblies constructed from multifunctional azole-containing carboxylic acids.” *Molecules*. 15(5) : 3478-3506.
- [65] Xia Yin, X., Cai, S.-L., Zheng, S.-R., Fana, J., and Zhang, G.-W., 2012. “A new two-dimensional cadmium coordination polymer with 1H-imidazole-4-carboxylate and oxalate.” *Acta Crystallographica Section C*. C68(7) : 177-180.
- [66] Cai, S. L., Pan, M., Zheng, S. R., Tan, J.-B., Fan, J., And Zhang, W. G., 2012.

- three Cd(II) coordination polymers based on 1H-imidazole-4-carboxylic acid.” *CrystEngComm*. 14(6) : 2308-2315.
- [67] Rossin, A., Di Credico, B., Giambastiani, G., Gonsalvi, L., Peruzzini, M., and Reginato, G. 2010. “Coordination chemistry of thiazole-based ligands: new complexes generating 3D hydrogen-bonded architectures.” *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2011(4) : 539–548.
- [68] Meundaeng, N., Rujiwatra, A., and Prior, T. J. 2016. “Polymorphism in metal complexes of thiazole-4-carboxylic acid.” *Transition Metal Chemistry*. 41(7) : 783–793.
- [69] Meundaeng, N., Rujiwatra, A., and Prior, T. J. 2017. “Copper coordination polymers constructed from thiazole-5-carboxylic acid: Synthesis, crystal structures, and structural transformation.” *Journal of Solid State Chemistry*. 245 : 138–145.
- [70] Rossin, A., Tuci, G., Giambastiani, G., and Peruzzini, M. 2014. “1D and 2D thiazole-based copper(II) coordination polymers: synthesis and applications in carbon dioxide capture.” *ChemPlusChem*. 79(3) : 406–412.
- [71] Wang, D.-Z., Zhang, Q., Zhang, J.-B., Wua, Y.-G., Cao, L.-H., and Ma, P.-Y. 2008. “Metal-organic coordination architectures of condensed heterocyclic based 1,2,4-triazole: Syntheses, structures and emission properties.” *Polyhedron* 42 2012 : 216-226.
- [72] Collins, C. S., Sun, D., Liu, W., Zuo, J.-L., and Zhou, H.-C. 2008. “Reaction-condition-controlled formation of secondary-building-units in threecadmium metal-organic frameworks with an orthogonal tetrakis(tetrazolate) ligand.” *Journal Molecular Structure*. 890 (2008) : 163-169.
- [73] Suh, M.P., Cheon, Y. E., and Lee, E.Y. 2007. “Reversible transformation of ZnII coordination geometry in a single crystal of porous metal-organic framework [Zn₃(ntb)₂(EtOH)₂].4EtOH.” *Chemical A European Journal*. 13(2007) : 4208-4215.
- [74] Jeong, S. 2011. “Metal-organic frameworks based on unprecedented trinuclear and pentanuclear metal-tetrazole clusters as secondary building units.” *Inorganic Chemistry*. 50(2011) : 12133-12140.

- [75] Özen, A. S., De Proft, F., Aviyente, V., and Geerlings, P. 2006. "Interpretation of hydrogen bonding in the weak and strong regions using conceptual DFT descriptors." *The Journal of Physical Chemistry A*. 110(17) : 5860–5868.
- [76] Perrin, C. L., and Nielson, J. B. 1997. "Strong hydrogen bonds in chemistry and biology." *Annual Review of Physical Chemistry*. 48(1) : 511–544.
- [77] Spackman, M.A., and Jayatilaka, D. 2009. "Hirshfeld surface analysis." *CrystEngComm*, 11(1) : 19–32.
- [78] Hökelek, T., Aşkın, G. Ş., Özkaya, S., and Necefoğlu, H. 2017. "Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of aquabis(nicotinamide-κN)bis(2,4,6-trimethylbenzoato-κO)zinc." *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*. 73(9) : 1348–1352.
- [79] Mitchell, A. S., and Spackman, M. A. 2000. "Molecular surfaces from the promolecule: A comparison with Hartree-Fockab initio electron density surfaces." *Journal of Computational Chemistry*. 21(11) : 933–942.
- [80] McKinnon, J. J., Fabbiani, F. P. A., and Spackman, M. A. 2007. "Comparison of polymorphic molecular crystal structures through Hirshfeld surface analysis." *Crystal Growth & Design*. 7(4) : 755–769.
- [81] Moggach, S. A., Parsons, S., and Wood, P. A. 2008. "High-pressure polymorphism in amino acids." *Crystallography Reviews*. 14(2) : 143–184.
- [82] McKinnon, J. J., Spackman, M. A., and Mitchell, A. S. 2004. "Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals." *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 60(6) : 627–668.
- [83] Sheldrick, G. M., SHELXTL Version 2014/7, Website: <http://shelx.uniuc.gwdg.de/SHELX/index.php>, 30 April 2020.
- [84] Farrugia, L. J. 2012. "WinGX and ORTEP for Windows: an update." *Journal of Applied Crystallography*. 45(4) : 849–854.
- [85] Ilia A. G. 2020. Notes on OLEX2, Website: http://xray.chem.wisc.edu/Resources/Manuals/Ilia_Guzej_notes_on_OLEX2.pdf, 30 April 2020.

- [86] Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., and Proserpio, D. M. 2014. "Applied topological analysis of crystal structures with the program package toposPro." *Crystal Growth & Design*. 14(7) : 3576–3586.
- [87] Xue, L.-P., Zhang, T., and Li, Z.-H. 2013. "Synthesis, characterization, and photoluminescent of A new cadmium(II) coordination polymer with 4-connected irl topology." *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 44(4) : 503–506.
- [88] Etter, M. C., MacDonald, J. C., and Bernstein, J. 1990. "Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals." *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 46(2) : 256–262.
- [89] Tao, Y., Zhou, X., Wang, Z., Shi, Y., Guo, Y., and Wu, H. 2016. "Two Cd^{II}-containing coordination polymers based on trinuclear and dodecanuclear clusters." *Inorganic Chemistry Communications*. 70 : 90–94.





ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงข้อมูลเชิงลึกที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบ $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) และ $[\text{Cu}(2\text{-tza})(4,4'\text{-bipy})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (3) ได้แก่ ข้อมูลผลึก การเก็บข้อมูลผลึก ข้อมูลเชิงลึก ฟังก์ชันออสโตม พารามิเตอร์ไอโซโทรปิก พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม และพารามิเตอร์ทางเรขาคณิต

สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(2\text{-Hima})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1)

ข้อมูลผลึก (crystal data)

$$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CuN}_4\text{O}_6$$

$$M_r = 346.77$$

Triclinic, P_1

$$a = 7.9746 (4) \text{ \AA}$$

$$b = 8.1379 (4) \text{ \AA}$$

$$c = 10.6491 (4) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 74.238 (2)^\circ$$

$$\beta = 81.825 (2)^\circ$$

$$\gamma = 80.055 (2)^\circ$$

$$V = 651.79 (6) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$F(000) = 352$$

$$D_x = 1.767 \text{ Mg m}^{-3}$$

$$\text{Mo K}\alpha \text{ radiation, } \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$$

Cell parameters from 9905 reflections

$$\theta = 2.6\text{--}38.5^\circ$$

$$\mu = 1.71 \text{ mm}^{-1}$$

$$T = 150 \text{ K}$$

การเก็บข้อมูลผลึก (data collection)

Bruker APEX-II CCD diffractometer

ϕ and ω scans

63512 measured reflections

9244 independent reflections

7209 reflections with $I > 2\sigma(I)$

ข้อมูลเชิงลึก Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$$

$$wR(F^2) = 0.077$$

$$S = 1.05$$

$$R_{int} = 0.049$$

$$\theta_{max} = 42.3^\circ, \theta_{min} = 2.6^\circ$$

$$h = -15 \rightarrow 15$$

$$k = -15 \rightarrow 15$$

$$l = -20 \rightarrow 20$$

Hydrogen site location: mixed

H atoms treated by a mixture of

independent and constrained refinement

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0298P)^2 + 0.2534P]$$

$$\text{where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$\Delta\rho_{max} = 0.72 \text{ e \AA}^{-3}$$

9244 reflections

$$\Delta\rho_{\min} = -0.47 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

194 parameters

Extinction correction: none

3 restraints

ตารางที่ ก.1 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรปิก (\AA^2) (Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cu1	0.74907 (2)	0.37485 (2)	0.71740 (2)	0.01152 (3)
O1	0.69226 (10)	0.37525 (9)	0.53912 (7)	0.01573 (12)
O3	0.80329 (11)	0.35196 (10)	0.89748 (7)	0.01904 (14)
O2	0.58037 (11)	0.21869 (9)	0.43741 (7)	0.01760 (13)
O6	0.49447 (10)	0.51842 (10)	0.77172 (8)	0.01970 (14)
H6	0.4550 (17)	0.6034 (16)	0.7110 (13)	0.030*
N3	0.84822 (11)	0.59673 (10)	0.63827 (8)	0.01264 (12)
N1	0.67674 (11)	0.14255 (10)	0.76466 (8)	0.01354 (13)
O5	1.04243 (14)	0.21471 (16)	0.83065 (11)	0.0371 (2)
N2	0.54921 (12)	-0.03220 (11)	0.69734 (8)	0.01649 (14)
H2	0.5007	-0.0743	0.6459	0.020*
O4	0.99584 (18)	0.23513 (19)	1.03112 (11)	0.0493 (3)
N4	0.95158 (14)	0.26317 (13)	0.92115 (10)	0.02321 (18)
C6	0.97971 (14)	0.82943 (13)	0.66089 (9)	0.01638 (16)
H6A	1.0296	0.8778	0.7159	0.020*
C7	0.96830 (11)	0.91593 (11)	0.52931 (8)	0.01130 (13)
C4	0.62775 (12)	0.24480 (11)	0.53583 (9)	0.01233 (14)
C1	0.61441 (12)	0.11652 (11)	0.66357 (9)	0.01248 (14)
C5	0.91834 (14)	0.67299 (12)	0.71124 (9)	0.01611 (16)
H5	0.9262	0.6170	0.8014	0.019*
C3	0.65170 (15)	0.00311 (13)	0.86805 (9)	0.01816 (17)
H3	0.6840	-0.0146	0.9538	0.022*
C9	0.83789 (14)	0.67911 (13)	0.51110 (9)	0.01630 (16)
H9	0.7895	0.6268	0.4579	0.020*
C2	0.57193 (16)	-0.10672 (14)	0.82661 (10)	0.02085 (19)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

H2A	0.5390	-0.2136	0.8777	0.025*
C8	0.89450 (14)	0.83644 (12)	0.45441 (9)	0.01621 (16)
H8	0.8832	0.8905	0.3644	0.019*
C10	0.35245 (19)	0.4383 (2)	0.84310 (17)	0.0399 (4)
H10A	0.2906	0.4047	0.7829	0.060*
H10B	0.2756	0.5193	0.8856	0.060*
H10C	0.3934	0.3355	0.9099	0.060*

ตารางที่ ก.2 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม (\AA^2) (Atomic displacement parameters)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01594 (5)	0.01016 (5)	0.01025 (4)	-0.00489 (3)	-0.00378 (3)	-0.00247 (3)
O1	0.0234 (3)	0.0125 (3)	0.0139 (3)	-0.0086 (2)	-0.0052 (2)	-0.0022 (2)
O3	0.0263 (4)	0.0188 (3)	0.0139 (3)	-0.0041 (3)	-0.0067 (3)	-0.0043 (2)
O2	0.0271 (4)	0.0139 (3)	0.0147 (3)	-0.0076 (3)	-0.0090 (3)	-0.0021 (2)
O6	0.0190 (3)	0.0178 (3)	0.0186 (3)	-0.0007 (3)	-0.0021 (3)	0.0006 (3)
N3	0.0159 (3)	0.0117 (3)	0.0118 (3)	-0.0049 (2)	-0.0023 (2)	-0.0032 (2)
N1	0.0187 (4)	0.0114 (3)	0.0121 (3)	-0.0043 (3)	-0.0037 (2)	-0.0031 (2)
O5	0.0269 (5)	0.0531 (7)	0.0368 (5)	0.0004 (4)	-0.0052 (4)	-0.0233 (5)
N2	0.0238 (4)	0.0131 (3)	0.0149 (3)	-0.0088 (3)	-0.0039 (3)	-0.0026 (2)
O4	0.0618 (8)	0.0607 (8)	0.0267 (5)	0.0106 (6)	-0.0304 (5)	-0.0122 (5)
N4	0.0293 (5)	0.0245 (4)	0.0184 (4)	-0.0045 (4)	-0.0111 (3)	-0.0049 (3)
C6	0.0231 (4)	0.0151 (4)	0.0136 (3)	-0.0091 (3)	-0.0054 (3)	-0.0025 (3)
C7	0.0123 (3)	0.0113 (3)	0.0116 (3)	-0.0038 (3)	-0.0007 (3)	-0.0040 (2)
C4	0.0147 (4)	0.0105 (3)	0.0127 (3)	-0.0030 (3)	-0.0041 (3)	-0.0025 (3)
C1	0.0159 (4)	0.0101 (3)	0.0127 (3)	-0.0040 (3)	-0.0033 (3)	-0.0028 (2)
C5	0.0231 (4)	0.0146 (4)	0.0129 (3)	-0.0089 (3)	-0.0056 (3)	-0.0014 (3)
C3	0.0286 (5)	0.0146 (4)	0.0125 (3)	-0.0075 (3)	-0.0041 (3)	-0.0017 (3)
C9	0.0246 (4)	0.0148 (4)	0.0125 (3)	-0.0097 (3)	-0.0037 (3)	-0.0032 (3)
C2	0.0338 (6)	0.0156 (4)	0.0148 (4)	-0.0121 (4)	-0.0036 (4)	-0.0007 (3)
C8	0.0256 (5)	0.0144 (4)	0.0114 (3)	-0.0098 (3)	-0.0029 (3)	-0.0030 (3)
C10	0.0268 (6)	0.0342 (7)	0.0425 (8)	-0.0011 (5)	0.0107 (6)	0.0079 (6)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ขออนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.3 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (Å, °) (Geometric parameters)

Cu1—O1	2.0125 (7)	O4—N4	1.2217 (13)
Cu1—O3	1.9782 (7)	C6—H6A	0.9500
Cu1—O6	2.2441 (8)	C6—C7	1.3948 (13)
Cu1—N3	2.0181 (8)	C6—C5	1.3847 (13)
Cu1—N1	1.9842 (8)	C7—C7 ⁱ	1.4842 (17)
O1—C4	1.2676 (11)	C7—C8	1.3951 (12)
O3—N4	1.2942 (13)	C4—C1	1.4756 (12)
O2—C4	1.2440 (11)	C5—H5	0.9500
O6—H6	0.857 (8)	C3—H3	0.9500
O6—C10	1.4237 (16)	C3—C2	1.3743 (14)
N3—C5	1.3443 (12)	C9—H9	0.9500
N3—C9	1.3452 (12)	C9—C8	1.3820 (13)
N1—C1	1.3277 (12)	C2—H2A	0.9500
N1—C3	1.3699 (12)	C8—H8	0.9500
O5—N4	1.2323 (15)	C10—H10A	0.9800
N2—H2	0.8800	C10—H10B	0.9800
N2—C1	1.3388 (12)	C10—H10C	0.9800
N2—C2	1.3693 (13)		
O1—Cu1—O6	94.55 (3)	C6—C7—C7 ⁱ	122.07 (10)
O1—Cu1—N3	89.78 (3)	C6—C7—C8	116.75 (8)
O3—Cu1—O1	174.83 (3)	C8—C7—C7 ⁱ	121.18 (10)
O3—Cu1—O6	87.06 (3)	O1—C4—C1	113.51 (8)
O3—Cu1—N3	95.08 (3)	O2—C4—O1	126.03 (8)
O3—Cu1—N1	92.80 (3)	O2—C4—C1	120.45 (8)
N3—Cu1—O6	91.67 (3)	N1—C1—N2	111.03 (8)
N1—Cu1—O1	82.14 (3)	N1—C1—C4	119.00 (8)
N1—Cu1—O6	96.84 (3)	N2—C1—C4	129.96 (8)
N1—Cu1—N3	168.68 (3)	N3—C5—C6	122.94 (9)
C4—O1—Cu1	114.73 (6)	N3—C5—H5	118.5
N4—O3—Cu1	112.66 (7)	C6—C5—H5	118.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cu1—O6—H6	115.6 (9)	N1—C3—H3	125.8
C10—O6—Cu	124.36 (8)	N1—C3—C2	108.34 (9)
C10—O6—H6	107.1 (9)	C2—C3—H3	125.8
C5—N3—Cu1	121.72 (6)	N3—C9—H9	118.5
C5—N3—C9	117.33 (8)	N3—C9—C8	122.98 (8)
C9—N3—Cu1	120.85 (6)	C8—C9—H9	118.5
C1—N1—Cu1	110.10 (6)	N2—C2—C3	106.66 (8)
C1—N1—C3	106.60 (8)	N2—C2—H2A	126.7
C3—N1—Cu1	142.88 (7)	C3—C2—H2A	126.7
C1—N2—H2	126.3	C7—C8—H8	120.0
C1—N2—C2	107.36 (8)	C9—C8—C7	120.03 (8)
C2—N2—H2	126.3	C9—C8—H8	120.0
O5—N4—O3	118.21 (9)	O6—C10—H10A	109.5
O4—N4—O3	118.36 (11)	O6—C10—H10B	109.5
O4—N4—O5	123.41 (12)	O6—C10—H10C	109.5
C7—C6—H6A	120.0	H10A—C10—H10B	109.5
C5—C6—H6A	120.0	H10A—C10—H10C	109.5
C5—C6—C7	119.97 (8)	H10B—C10—H10C	109.5
Cu1—O1—C4—O2	178.80 (8)	N1—C3—C2—N2	0.02 (13)
Cu1—O1—C4—C1	-2.28 (11)	C6—C7—C8—C9	-0.38 (15)
Cu1—O3—N4—O5	4.37 (14)	C7—C6—C5—N3	0.77 (17)
Cu1—O3—N4—O4	-177.27 (11)	C7 ⁱ —C7—C8—C9	179.41 (11)
Cu1—N3—C5—C6	-176.75 (8)	C1—N1—C3—C2	-0.33 (12)
Cu1—N3—C9—C8	175.98 (8)	C1—N2—C2—C3	0.30 (13)
Cu1—N1—C1—N2	-173.81 (7)	C5—N3—C9—C8	-0.46 (16)
Cu1—N1—C1—C4	7.31 (11)	C5—C6—C7—C7 ⁱ	179.83 (11)
Cu1—N1—C3—C2	170.85 (10)	C5—C6—C7—C8	-0.38 (15)
O1—C4—C1—N1	-3.54 (13)	C3—N1—C1—N2	0.53 (12)
O1—C4—C1—N2	177.82 (10)	C3—N1—C1—C4	-178.35 (9)
O2—C4—C1—N1	175.45 (9)	C9—N3—C5—C6	-0.35 (16)
O2—C4—C1—N2	-3.19 (16)	C2—N2—C1—N1	-0.53 (12)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(4\text{-tza})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

ข้อมูลผลึก (crystal data)

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CuN}_3\text{O}_6\text{S}$	$Z = 4$
$M_r = 363.81$	$F(000) = 736$
Monoclinic, $P2_1/c$	$D_x = 1.791 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.9391 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 20.7612 (14) \text{ \AA}$	$\mu = 1.80 \text{ mm}^{-1}$
$c = 8.3501 (5) \text{ \AA}$	$T = 150 \text{ K}$
$\beta = 101.363 (4)^\circ$	$0.45 \times 0.25 \times 0.1 \text{ mm}$
$V = 1349.33 (15) \text{ \AA}^3$	

การเก็บข้อมูลผลึก (data collection)

9410 measured reflections	$\theta_{\text{max}} = 29.2^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.0^\circ$
3599 independent reflections	$h = -9 \rightarrow 10$
2623 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -28 \rightarrow 25$
$R_{\text{int}} = 0.041$	$l = -11 \rightarrow 11$

ข้อมูลเชิงลึก Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: mixed
Least-squares matrix: full	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0454P)^2]$
$wR(F^2) = 0.078$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.93$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
3599 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.57 \text{ e \AA}^{-3}$
218 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.19 \text{ e \AA}^{-3}$
3 restraints	Extinction correction: none

ตารางที่ ก.4 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรปิก (\AA^2) (Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.78156 (3)	0.39362 (2)	0.53724 (3)	0.02216 (8)
S1	0.60827 (10)	0.32082 (3)	0.98849 (7)	0.03838 (16)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีนำไปใช้

O1	0.7021 (2)	0.47865 (7)	0.59920 (16)	0.0249 (3)
O4	0.8695 (2)	0.30598 (8)	0.50680 (17)	0.0281 (3)
O2	0.5742 (2)	0.52773 (8)	0.78329 (17)	0.0288 (3)
O3	0.5303 (2)	0.36421 (8)	0.37542 (18)	0.0299 (4)
H3	0.480 (2)	0.3961 (8)	0.313 (3)	0.045*
O6	1.0973 (3)	0.34024 (10)	0.6733 (2)	0.0445 (5)
N3	0.8696 (2)	0.43252 (9)	0.34837 (19)	0.0227 (4)
N1	0.7109 (3)	0.36647 (10)	0.74382 (19)	0.0266 (4)
N2	1.0206 (3)	0.29464 (10)	0.5984 (2)	0.0298 (4)
O5	1.0751 (3)	0.23944 (10)	0.6025 (3)	0.0496 (5)
C8	0.9729 (3)	0.48568 (11)	0.0730 (2)	0.0219 (4)
C1	0.6334 (3)	0.47957 (11)	0.7265 (2)	0.0231 (4)
C2	0.6318 (3)	0.41648 (11)	0.8096 (2)	0.0236 (4)
C10	0.8380 (3)	0.49431 (11)	0.3060 (2)	0.0261 (4)
C7	1.0060 (3)	0.42172 (12)	0.1175 (3)	0.0285 (5)
C9	0.8864 (3)	0.52204 (11)	0.1715 (2)	0.0252 (4)
C6	0.9531 (3)	0.39727 (12)	0.2530 (2)	0.0269 (4)
C3	0.5666 (3)	0.40014 (12)	0.9426 (3)	0.0303 (5)
C4	0.7077 (4)	0.31336 (12)	0.8256 (3)	0.0336 (5)
C5	0.3888 (3)	0.33718 (14)	0.4356 (4)	0.0418 (6)
H5A	0.4321	0.3071	0.5245	0.063*
H5B	0.3130	0.3142	0.3470	0.063*
H5C	0.3244	0.3717	0.4763	0.063*
H4	0.756 (3)	0.2763 (14)	0.801 (3)	0.031 (7)*
H3A	0.515 (4)	0.4248 (16)	0.997 (4)	0.045 (9)*
H6	0.965 (3)	0.3554 (13)	0.269 (3)	0.024 (6)*
H9	0.860 (3)	0.5623 (14)	0.149 (3)	0.028 (6)*
H10	0.779 (4)	0.5201 (13)	0.363 (3)	0.032 (7)*
H7	1.057 (4)	0.3928 (14)	0.049 (3)	0.041 (8)*

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.5 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม (\AA^2) (Atomic displacement parameters)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.02846 (14)	0.02217 (14)	0.01762 (11)	0.00219 (11)	0.00886 (8)	0.00006 (9)
S1	0.0636 (4)	0.0305 (3)	0.0260 (2)	0.0013 (3)	0.0209 (3)	0.0052 (2)
O1	0.0324 (8)	0.0260 (8)	0.0191 (6)	0.0029 (7)	0.0120 (6)	-0.0001 (5)
O4	0.0343 (9)	0.0256 (8)	0.0250 (7)	0.0040 (7)	0.0073 (6)	-0.0008 (6)
O2	0.0385 (9)	0.0274 (9)	0.0232 (6)	0.0062 (7)	0.0124 (6)	0.0000 (6)
O3	0.0293 (8)	0.0311 (9)	0.0290 (7)	0.0014 (7)	0.0048 (6)	0.0026 (6)
O6	0.0391 (10)	0.0409 (11)	0.0513 (10)	-0.0038 (9)	0.0040 (8)	-0.0112 (8)
N3	0.0263 (9)	0.0233 (10)	0.0203 (7)	0.0020 (7)	0.0087 (6)	-0.0003 (6)
N1	0.0378 (11)	0.0255 (10)	0.0183 (7)	0.0046 (8)	0.0098 (7)	0.0011 (7)
N2	0.0333 (11)	0.0292 (11)	0.0293 (9)	0.0031 (8)	0.0124 (8)	0.0027 (7)
O5	0.0521 (12)	0.0310 (11)	0.0645 (12)	0.0154 (9)	-0.0086 (10)	0.0063 (9)
C8	0.0209 (10)	0.0261 (11)	0.0192 (8)	-0.0015 (8)	0.0051 (7)	-0.0008 (7)
C1	0.0239 (10)	0.0281 (12)	0.0180 (8)	0.0005 (9)	0.0062 (7)	-0.0001(7)
C2	0.0264 (10)	0.0262 (11)	0.0191 (8)	0.0014 (9)	0.0067 (7)	-0.0008(7)
C10	0.0329 (11)	0.0245 (12)	0.0240 (9)	0.0020 (9)	0.0129 (8)	-0.0017 (8)
C7	0.0349 (12)	0.0276 (12)	0.0265 (9)	0.0046 (10)	0.0146 (9)	0.0005 (8)
C9	0.0328 (12)	0.0206 (11)	0.0244 (9)	0.0022 (9)	0.0114 (8)	0.0005 (8)
C6	0.0344 (12)	0.0235 (12)	0.0260 (9)	0.0053 (10)	0.0138 (8)	0.0024 (8)
C3	0.0390 (12)	0.0306 (13)	0.0244 (9)	0.0007 (10)	0.0134 (9)	-0.0001(9)
C4	0.0530 (15)	0.0272 (13)	0.0232 (9)	0.0060 (11)	0.0136 (10)	0.0018(9)
C5	0.0308 (13)	0.0421 (16)	0.0525 (14)	-0.0031 (11)	0.0081 (11)	0.0106(12)

ตารางที่ ก.6 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (\AA , $^\circ$) (Geometric parameters)

Cu1—O1	1.9774 (16)	N2—O5	1.223 (3)
Cu1—O4	1.9831 (16)	C8—C8 ⁱ	1.494 (4)
Cu1—O3	2.2616 (15)	C8—C7	1.390 (3)
Cu1—N3	2.0154 (17)	C8—C9	1.393 (3)
Cu1—N1	1.9974 (18)	C1—C2	1.483 (3)
S1—C3	1.708 (3)	C2—C3	1.358 (3)
S1—C4	1.708 (3)	C10—C9	1.382 (3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

O1—C1	1.287 (2)	C10—H10	0.91 (3)
O4—N2	1.311 (2)	C7—C6	1.379 (3)
O2—C1	1.238 (3)	C7—H7	0.97 (3)
O3—H3	0.888 (9)	C9—H9	0.87 (3)
O3—C5	1.432 (3)	C6—H6	0.88 (3)
O6—N2	1.228 (3)	C3—H3A	0.84 (3)
N3—C10	1.341 (3)	C4—H4	0.90 (3)
N3—C6	1.348 (3)	C5—H5A	0.9800
N1—C2	1.382 (3)	C5—H5B	0.9800
N1—C4	1.300 (3)	C5—H5C	0.9800
O1—Cu1—O4	172.36 (6)	O2—C1—O1	125.7 (2)
O1—Cu1—O3	96.21 (6)	O2—C1—C2	119.69 (18)
O1—Cu1—N3	91.41 (7)	N1—C2—C1	115.57 (18)
O1—Cu1—N1	82.40 (7)	C3—C2—N1	114.4 (2)
O4—Cu1—O3	88.11 (6)	C3—C2—C1	130.0 (2)
O4—Cu1—N3	94.72 (7)	N3—C10—C9	123.1 (2)
O4—Cu1—N1	91.02 (7)	N3—C10—H10	121.0 (18)
N3—Cu1—O3	92.38 (6)	C9—C10—H10	115.9 (18)
N1—Cu1—O3	94.30 (7)	C8—C7—H7	120.9 (17)
N1—Cu1—N3	171.33 (8)	C6—C7—C8	120.0 (2)
C3—S1—C4	90.47 (12)	C6—C7—H7	119.0 (18)
C1—O1—Cu1	115.99 (14)	C8—C9—H9	121.0 (18)
N2—O4—Cu1	113.26 (13)	C10—C9—C8	120.2 (2)
N2—O4—Cu1	113.26 (13)	C10—C9—C8	120.2 (2)
Cu1—O3—H3	113.0 (12)	C10—C9—H9	118.8 (18)
C5—O3—Cu1	123.82 (14)	N3—C6—C7	123.3 (2)
C5—O3—Cu1	123.82 (14)	N3—C6—C7	123.3 (2)
C5—O3—H3	101.9 (13)	N3—C6—H6	120.0 (17)
C10—N3—Cu1	120.94 (15)	C7—C6—H6	116.3 (17)
C10—N3—C6	116.84 (19)	S1—C3—H3A	124 (2)
C6—N3—Cu1	122.10 (15)	C2—C3—S1	109.64 (19)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

C2—N1—Cu1	110.97 (14)	C2—C3—H3A	126 (2)
C4—N1—Cu1	136.98 (17)	S1—C4—H4	122.9 (17)
C4—N1—C2	111.79 (19)	N1—C4—S1	113.66 (19)
O6—N2—O4	117.6 (2)	N1—C4—H4	123.4 (18)
O5—N2—O4	117.6 (2)	O3—C5—H5A	109.5
O5—N2—O6	124.8 (2)	O3—C5—H5B	109.5
C7—C8—C8 ⁱ	121.9 (2)	O3—C5—H5C	109.5
C7—C8—C9	116.66 (19)	H5A—C5—H5B	109.5
C9—C8—C8 ⁱ	121.4 (2)	H5A—C5—H5C	109.5
O1—C1—C2	114.64 (19)	H5B—C5—H5C	109.5
Cu1—O1—C1—O2	-179.02 (17)	N1—C2—C3—S1	1.1 (3)
Cu1—O1—C1—C2	2.3 (2)	C8 ⁱ —C8—C7—C6	-179.8 (2)
Cu1—O4—N2—O6	-9.0 (2)	C8 ⁱ —C8—C9—C10	-179.9 (2)
Cu1—O4—N2—O5	171.21 (17)	C8—C7—C6—N3	-0.3 (4)
Cu1—N3—C10—C9	-175.89 (17)	C1—C2—C3—S1	-177.86 (18)
Cu1—N3—C6—C7	176.13 (18)	C2—N1—C4—S1	-0.1 (3)
Cu1—N1—C2—C1	-6.4 (2)	C10—N3—C6—C7	0.1 (3)
Cu1—N1—C2—C3	174.51 (16)	C7—C8—C9—C10	0.1 (3)
Cu1—N1—C4—S1	-173.46 (14)	C9—C8—C7—C6	0.2 (3)
O1—C1—C2—N1	2.9 (3)	C6—N3—C10—C9	0.2 (3)
O1—C1—C2—C3	-178.2 (2)	C3—S1—C4—N1	0.6 (2)
O2—C1—C2—N1	-175.86 (19)	C4—S1—C3—C2	-0.91 (19)
O2—C1—C2—C3	3.1 (4)	C4—N1—C2—C1	178.43 (19)
N3—C10—C9—C8	-0.3 (4)	C4—N1—C2—C3	-0.7 (3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้าง [Cu(2-tza)(4,4'-bipy)(NO₃)]·CH₃OH (3)

ข้อมูลผลึก (crystal data)

C ₁₄ CuN ₃ O ₂ S·NO ₃ ·CO	V = 4096.5 (5) Å ³
M _r = 456.89	Z = 8
Monoclinic, C2/c	F(000) = 1856
a = 21.5926 (15) Å	D _x = 1.482 Mg m ⁻³
b = 23.1067 (17) Å	Mo K _α radiation, λ = 0.71073 Å
c = 8.6473 (6) Å	μ = 1.21 mm ⁻¹
β = 108.289 (5)°	T = 293 K

การเก็บข้อมูลผลึก (data collection)

12791 measured reflections	θ _{max} = 29.2°, θ _{min} = 1.8°
5478 independent reflections	h = -29→29
2977 reflections with I > 2σ(I)	k = -31→27
R _{int} = 0.062	l = -11→7

ข้อมูลเชิงลึก Refinement

Refinement on F ²	0 restraints
Least-squares matrix: full	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.1719P) ²]
	where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
R[F ² > 2σ(F ²)] = 0.087	(Δ/σ) _{max} < 0.001
wR(F ²) = 0.274	Δρ _{max} = 3.04 e Å ⁻³
S = 1.00	Δρ _{min} = -0.69 e Å ⁻³
5478 reflections	Extinction correction: none
244 parameters	

ตารางที่ ก.7 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรปิก (Å²) (Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters)

	x	y	z	U _{iso} [*] /U _{eq}
Cu1	0.26819 (3)	0.57926 (3)	0.56471 (8)	0.0340 (2)
S1	0.10264 (8)	0.58437 (9)	0.1150 (2)	0.0528 (5)
O1	0.26743 (17)	0.51882 (16)	0.4015 (5)	0.0326 (8)
O2	0.2060 (2)	0.5126 (2)	0.6542 (6)	0.0448 (11)
N2	0.3560 (2)	0.5519 (2)	0.7078 (6)	0.0333 (10)

N1	0.1850 (2)	0.6044 (2)	0.3925 (6)	0.0371 (11)
N3	0.2630 (3)	0.6412 (2)	0.7231 (6)	0.0414 (12)
C7	0.4702 (2)	0.5111 (2)	0.9376 (7)	0.0299 (11)
C1	0.2184 (2)	0.5207 (3)	0.2711 (7)	0.0336 (12)
C6	0.4243 (2)	0.4735 (2)	0.8387 (7)	0.0342 (12)
C5	0.3684 (2)	0.4959 (2)	0.7273 (7)	0.0346 (12)
C2	0.1721 (3)	0.5690 (3)	0.2697 (8)	0.0373 (13)
C13	0.2573 (4)	0.7400 (3)	0.7909 (9)	0.0543 (18)
C12	0.2525 (3)	0.7273 (3)	0.9432 (8)	0.0431 (15)
C9	0.4010 (3)	0.5888 (3)	0.7985 (9)	0.0483 (18)
C3	0.1376 (3)	0.6469 (3)	0.3689 (9)	0.0551 (19)
C8	0.4583 (3)	0.5704 (3)	0.9147 (9)	0.0496 (18)
C14	0.2624 (4)	0.6968 (3)	0.6843 (9)	0.0520 (17)
C10	0.2590 (4)	0.6274 (3)	0.8699 (9)	0.058 (2)
C11	0.2550 (5)	0.6689 (3)	0.9818 (9)	0.062 (2)
C4	0.0891 (3)	0.6417 (4)	0.2255 (9)	0.060 (2)
O3	0.3188 (2)	0.6427 (2)	0.3975 (6)	0.0536 (12)
N4	0.3690 (3)	0.6726 (3)	0.4296 (10)	0.0623 (19)
O5	0.3772 (4)	0.7110 (4)	0.5346 (11)	0.116 (3)
O4	0.4083 (4)	0.6656 (3)	0.3500 (16)	0.131 (4)
O6	0.0255 (3)	0.6271 (3)	0.6303 (11)	0.107 (3)
C15	0.0688 (6)	0.5793 (8)	0.6472 (19)	0.132 (6)

ตารางที่ ก.8 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม (\AA^2) (Atomic displacement parameters)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0401 (4)	0.0284 (4)	0.0250 (4)	0.0090 (3)	-0.0022 (3)	-0.0012 (3)
S1	0.0415 (8)	0.0695 (12)	0.0358 (9)	0.0179 (7)	-0.0046 (6)	0.0026 (8)
O1	0.0362 (18)	0.0283 (19)	0.026 (2)	0.0039 (14)	-0.0006 (15)	-0.0023 (16)
O2	0.042 (2)	0.046 (2)	0.034 (2)	-0.0039 (18)	-0.0045 (17)	0.013 (2)
N2	0.034 (2)	0.032 (2)	0.026 (2)	0.0023 (18)	-0.0032 (17)	0.002 (2)
N1	0.042 (2)	0.038 (3)	0.027 (2)	0.014 (2)	0.0037 (19)	0.007 (2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

N3	0.059 (3)	0.029 (2)	0.029 (3)	0.009 (2)	0.004 (2)	0.001 (2)
C7	0.028 (2)	0.027 (3)	0.032 (3)	0.0027 (18)	0.005 (2)	0.005 (2)
C1	0.033 (2)	0.034 (3)	0.030 (3)	-0.002 (2)	0.005 (2)	0.000 (2)
C6	0.034 (2)	0.026 (3)	0.035 (3)	0.003 (2)	-0.001 (2)	-0.001 (2)
C5	0.034 (2)	0.029 (3)	0.034 (3)	0.003 (2)	0.001 (2)	-0.004 (2)
C2	0.035 (3)	0.039 (3)	0.030 (3)	0.008 (2)	0.000 (2)	0.004 (3)
C13	0.097 (5)	0.031 (3)	0.036 (4)	0.020 (3)	0.023 (4)	0.004 (3)
C12	0.072 (4)	0.027 (3)	0.025 (3)	0.011 (3)	0.007 (3)	0.004 (2)
C9	0.050 (3)	0.028 (3)	0.048 (4)	0.001 (2)	-0.012 (3)	0.005 (3)
C3	0.058 (4)	0.061 (5)	0.040 (4)	0.030 (3)	0.007 (3)	0.001 (3)
C8	0.049 (3)	0.027 (3)	0.052 (4)	-0.002 (2)	-0.013 (3)	0.005 (3)
C14	0.089 (5)	0.030 (3)	0.036 (3)	0.022 (3)	0.019 (3)	0.008 (3)
C10	0.103 (6)	0.035 (3)	0.029 (3)	0.006 (3)	0.011 (3)	-0.001 (3)
C11	0.117 (6)	0.032 (3)	0.031 (3)	-0.007 (4)	0.017 (4)	-0.008 (3)
C4	0.055 (4)	0.079 (5)	0.040 (4)	0.032 (4)	0.009 (3)	0.014 (4)
O3	0.063 (3)	0.044 (3)	0.048 (3)	-0.002 (2)	0.009 (2)	0.013 (2)
N4	0.059 (4)	0.031 (3)	0.091 (6)	0.004 (3)	0.014 (3)	0.010 (3)
O5	0.137 (7)	0.107 (6)	0.102 (7)	-0.047 (5)	0.034 (5)	-0.044 (5)
O4	0.118 (6)	0.065 (5)	0.252 (13)	-0.018 (4)	0.118 (8)	-0.032 (6)
O6	0.074 (4)	0.090 (5)	0.129 (7)	-0.011 (4)	-0.008 (4)	0.026 (5)
C15	0.084 (7)	0.212 (18)	0.105 (10)	0.068 (9)	0.040 (7)	0.061 (11)

ตารางที่ ก.9 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (Å, °) (Geometric parameters)

Cu1—O1	1.982 (4)	C7—C6	1.391 (7)
Cu1—O2	2.328 (5)	C7—C8	1.397 (8)
Cu1—N2	2.012 (4)	C1—O2 ⁱⁱⁱ	1.231 (7)
Cu1—N1	2.026 (4)	C1—C2	1.496 (8)
Cu1—N3	2.008 (5)	C6—C5	1.386 (7)
S1—C2	1.705 (5)	C13—C12	1.385 (10)
S1—C4	1.711 (9)	C13—C14	1.387 (10)
O1—C1	1.283 (6)	C12—C12 ^{iv}	1.466 (13)
O2—C1 ⁱ	1.231 (7)	C12—C11	1.386 (9)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากศูนย์บริการค่า
ไม่มีการแก้ไขทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

N2—C5	1.322 (7)	C9—C8	1.393 (8)
N2—C9	1.344 (8)	C3—C4	1.355 (10)
N1—C2	1.299 (8)	C10—C11	1.385 (10)
N1—C3	1.385 (8)	O3—N4	1.241 (8)
N3—C14	1.327 (8)	N4—O5	1.243 (10)
N3—C10	1.337 (9)	N4—O4	1.260 (11)
C7—C7 ⁱⁱ	1.488 (9)	O6—C15	1.425 (15)

O1—Cu1—O2	83.92 (18)	C8—C7—C7 ⁱⁱ	121.2 (6)
O1—Cu1—N2	90.73 (18)	O1—C1—C2	113.4 (5)
O1—Cu1—N1	82.62 (18)	O2 ⁱⁱⁱ —C1—O1	127.4 (5)
O1—Cu1—N3	176.42 (18)	O2 ⁱⁱⁱ —C1—C2	119.3 (5)
N2—Cu1—O2	96.77 (18)	C5—C6—C7	119.4 (5)
N2—Cu1—N1	171.4 (2)	N2—C5—C6	123.5 (5)
N1—Cu1—O2	87.90 (18)	N1—C2—S1	114.8 (4)
N3—Cu1—O2	94.8 (2)	N1—C2—C1	119.5 (5)
N3—Cu1—N2	92.7 (2)	C1—C2—S1	125.6 (5)
N3—Cu1—N1	94.0 (2)	C12—C13—C14	121.6 (6)
C2—S1—C4	89.1 (3)	C13—C12—C12 ^{iv}	121.9 (7)
C1—O1—Cu1	115.0 (4)	C13—C12—C11	115.3 (6)
C1 ⁱ —O2—Cu1	133.4 (4)	C11—C12—C12 ^{iv}	122.8 (8)
C5—N2—Cu1	120.0 (4)	N2—C9—C8	123.0 (5)
C5—N2—C9	117.7 (5)	C4—C3—N1	113.2 (7)
C9—N2—Cu1	122.0 (4)	C9—C8—C7	118.9 (5)
C2—N1—Cu1	109.4 (4)	N3—C14—C13	121.7 (7)
C2—N1—C3	111.6 (5)	N3—C10—C11	122.4 (7)
C3—N1—Cu1	139.0 (5)	C10—C11—C12	120.7 (7)
C14—N3—Cu1	121.0 (5)	C3—C4—S1	111.2 (5)
C14—N3—C10	118.2 (6)	O3—N4—O5	118.5 (8)
C10—N3—Cu1	120.8 (4)	O3—N4—O4	119.9 (8)
C6—C7—C7 ⁱⁱ	121.3 (6)	O5—N4—O4	121.6 (8)
C6—C7—C8	117.5 (5)		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
 ไม่จำกัดสิทธิ์ใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้เปลี่ยนแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cu1—O1—C1—O2 ⁱⁱⁱ	-178.2 (5)	C7—C6—C5—N2	0.6 (10)
Cu1—O1—C1—C2	0.6 (6)	C6—C7—C8—C9	1.6 (11)
Cu1—N2—C5—C6	-171.8 (5)	C5—N2—C9—C8	-2.5 (12)
Cu1—N2—C9—C8	171.0 (7)	C2—S1—C4—C3	1.5 (7)
Cu1—N1—C2—S1	179.4 (3)	C2—N1—C3—C4	0.5 (10)
Cu1—N1—C2—C1	-2.4 (8)	C13—C12—C11—C10	-2.7 (13)
Cu1—N1—C3—C4	-177.7 (6)	C12—C13—C14—N3	0.0 (13)
Cu1—N3—C14—C13	178.5 (6)	C12 ^{iv} —C12—C11—C10	179.3 (9)
Cu1—N3—C10—C11	-179.6 (7)	C9—N2—C5—C6	1.8 (10)
O1—C1—C2—S1	179.3 (5)	C3—N1—C2—S1	0.7 (8)
O1—C1—C2—N1	1.3 (9)	C3—N1—C2—C1	178.9 (6)
O2 ⁱⁱⁱ —C1—C2—S1	-1.8 (9)	C8—C7—C6—C5	-2.3 (10)
O2 ⁱⁱⁱ —C1—C2—N1	-179.8 (6)	C14—N3—C10—C11	-0.6 (12)
N2—C9—C8—C7	0.8 (13)	C14—C13—C12—C12 ^{iv}	179.7 (9)
N1—C3—C4—S1	-1.4 (10)	C14—C13—C12—C11	1.6 (12)
N3—C10—C11—C12	2.3 (14)	C10—N3—C14—C13	-0.5 (12)
C7 ⁱⁱ —C7—C6—C5	178.0 (7)	C4—S1—C2—N1	-1.3 (6)
C7 ⁱⁱ —C7—C8—C9	-178.6 (8)	C4—S1—C2—C1	-179.3 (6)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้