การดูดซับสารประกอบที่มีออกซิเจนและไนโตรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดอาร์มแชร์ขนาดต่าง ๆ

Adsorption of compounds contained oxygen and nitrogen atoms on various armchair carbon nanotubes

วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์

หน่วยวิจัยเคมีซูปราโมเลกุล, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

Vithaya Ruangpornvisuti*

Supramolecular Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science,

Chulalongkorn University, 10330, Bangkok

บทคัดย่อ

ท่อนาโนคาร์บอนได้รับความสนใจและนำไปใช้ในสาขาวิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวกับวัสดุศาสตร์ เคมีเกี่ยวกับยา และ การประยุกต์ทางนาโนเทคโนโลยี บทความวิจัยนี้นำเสนองานวิจัยทางทฤษฎีที่เกี่ยวกับการดูดซับสารประกอบที่มีออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว (SWCNT) ชนิดอาร์มแชร์ขนาดต่าง ๆ โดยการคำนวณทางเคมีควอนตัม ปฏิกิริยาการดูดซับ พลังงานการดูดซับ ค่าเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาการดูดซับ และค่าพลังงานความเครียดของท่อนาโนคาร์บอนจะกล่าวถึงในรายละเอียด

คำสำคัญ : การดูดซับ; ท่อนาโนคาร์บอนชนิดอาร์มแชร์; ไดเอโซมีเทน; โปรตอน; ไฮดรอกไซด์; สารประกอบอัลคอกไซด์; พลังงานการดูดซับ

Abstract

Carbon nanotube has attracted considerable interest, and it has been utilized in materials science, medicinal chemistry and nanotechnological applications. This review aimed to present some theoretical researches concerned the adsorption of compounds contained oxygen and nitrogen atoms on various armchair single-walled carbon nanotubes (SWCNT) using quantum chemical calculations. Adsorption reactions, binding energies, thermodynamic properties of adsorption reactions and strain energies of carbon nanotubes were reported in the details.

Keywords : adsorption; armchair carbon nanotubes; diazomethane; proton; hydroxide; alkoxide compounds; binding energy

* E-mail: vithaya.r@chula.ac.th

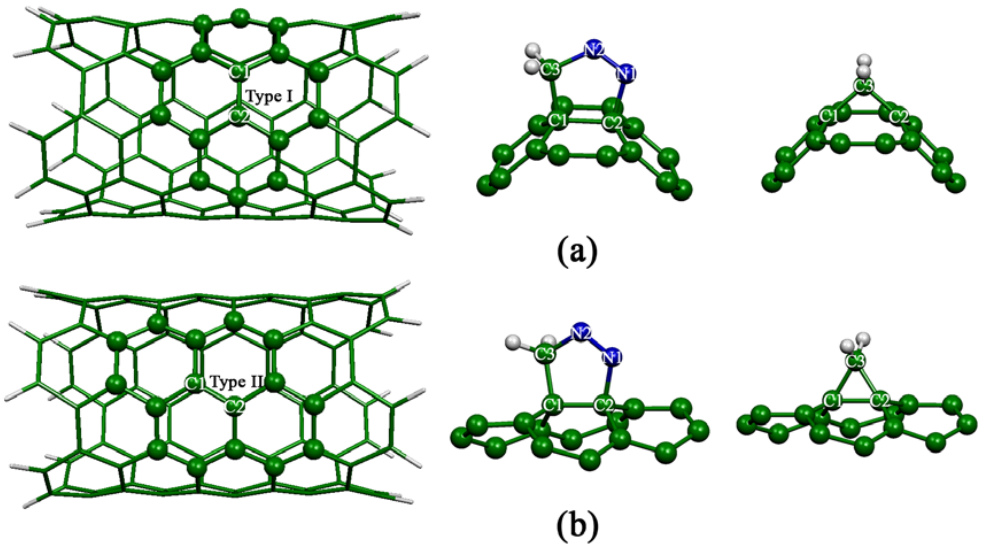
1. บทนำ

นับจากการค้นพบและการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนของ Llijima และ Ichihashi (1993) ปัจจุบันได้มีการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของท่อนาโนคาร์บอนและงานประยุกต์ต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่น การศึกษาปฏิกิริยาการดูดซับสารประกอบต่าง ๆ เพื่อประโยชน์ ของการสังเคราะห์สารประกอบบนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNT, Single-walled carbonnanotube) การดูดซับสารประกอบเพื่อเก็บกักก๊าซที่เป็นก๊าซพิษ เช่น ก๊าซ NH_3 และ NO_2 (Chang *et al*., 2001; Zhao *et al*., 2002) หรือเพื่อการเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนสำหรับเป็นแหล่งพลังงาน (hydrogen storage) ในนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบปลายปิด (Ren *et al*., 2006) สำหรับการศึกษาปฏิกิริยาการดูดซับเพื่อประโยชน์ของการสลายตัวของสารประกอบและการสังเคราะห์ทางเคมีได้มีงานวิจัยอย่างกว้างขวาง เช่น การศึกษาปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนบนท่อนาโนคาร์บอน C_{60} (Tada *et al*., 2007) และปฏิกิริยาเคมีบนท่อนาโนคาร์บอน (Tasis *et al*., 2006; Smith *et al*. 1993, 1995)

บทความนี้เกี่ยวข้องกับงานวิจัยทางด้านทฤษฎีที่เป็นการศึกษาการดูดซับสารประกอบ ไดเอโซมีเทน (diazomethane) บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวชนิดอาร์มแชร์ขนาด (*n,n*), *n* = 3-10 ที่เป็นท่อปลายเปิดชนิดสมบูรณ์ (perfect) การดูดซับโปรตอน (proton) ไฮดรอกไซด์ (hydroxide) และ สารประกอบอัลคอกไซด์ (alkoxide) บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวชนิดอาร์มแชร์ขนาด (5,5) ที่เป็นท่อปลายเปิดและปลายปิด ชนิดสมบูรณ์และบกพร่อง (defect) แบบ Stone-Wales ณ อุณหภูมิ 278.15 K โดยใช้การคำนวณทางเคมีควอนตัมชนิดวิธี ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) และ ONIOM(B3LYP/6-31G(d):AM1) เป็นการผสมระหว่างส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูง (B3LYP/6-31G(d)) และส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีต่ำ (PM3 หรือ AM1)

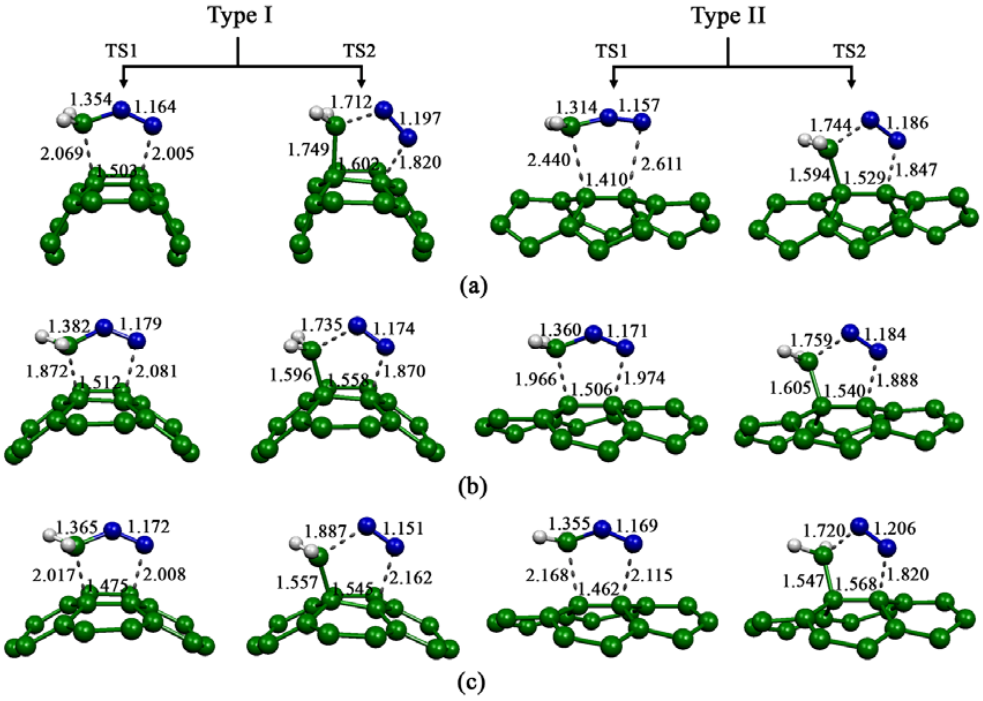
2. ปฏิกิริยารวมตัวของไดเอโซมีเทนบนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวอาร์มแชร์

การดูดซับสารประกอบไดเอโซมีเทนบนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวชนิดอาร์มแชร์ขนาด (*n,n*), *n* = 3-10 โดยมีความยาวของท่อนาโนเท่ากับ 10 แถวของอะตอมรอบท่อนาโนคาร์บอน (Wanno et al., 2007) โดยวิธี ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) ภายใต้แบบจำลองที่ใช้คลัสเตอร์เป็นโมเลกุลของไพรีน (pyrene: C16) บนท่อนาโนคาร์บอน และโมเลกุลของสารประกอบไดเอโซมีเทน ถูกกำหนดให้เป็นส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูง และอะตอมส่วนที่เหลือถูกกำหนดให้เป็นส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีต่ำกว่า ภาพแสดงส่วนโมเลกุลดังกล่าวได้แสดงในภาพที่ 1 โดยส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูงได้แสดงอะตอมด้วยบอล ซึ่งภาพโมเลกุลด้านขวามือสอดคล้องกับภาพด้านซ้ายมือ ภาพที่ 1(a) และ 1(b) เป็นภาพแสดงพันธะ C1-C2 แบบที่ I และ แบบที่ II ตามลำดับ

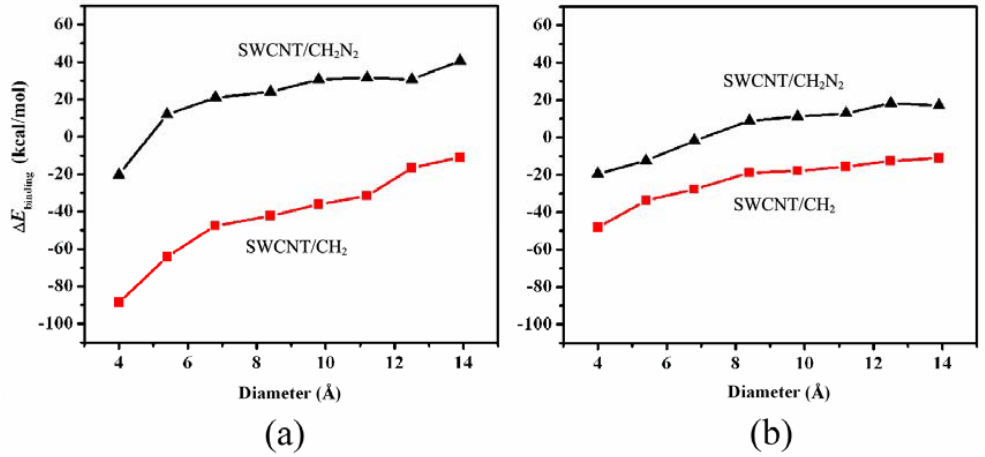


ภาพที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลอิงการคำนวณโดยวิธี ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) โดยคลัสเตอร์ไพรีนแสดงโดยลูกบอล และพันธะ C1-C2 ของ (a) กำหนดเป็นแบบที่ I และ (b) กำหนดเป็นแบบที่ II

พบว่าปฏิกิริยาการดูดซับสารประกอบไดเอโซมีเทนบนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (3,3), (4,4), (5,5), (6,6) และ (7,7) เกิดปฏิกิริยาผ่านโครงสร้างแทรนซิชัน TS1 และ TS2 ของปฏิกิริยารวมตัวบนพันธะ C1-C2 แบบที่ I และ II ตัวแทนปฏิกิริยาการดูดซับสารประกอบไดเอโซมีเทนบนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (3,3), (5,5) และ (7,7) ดังแสดงในภาพที่ 2 และ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (n,n), n = 3-10 กับความยาวของเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน แสดงในภาพที่ 3

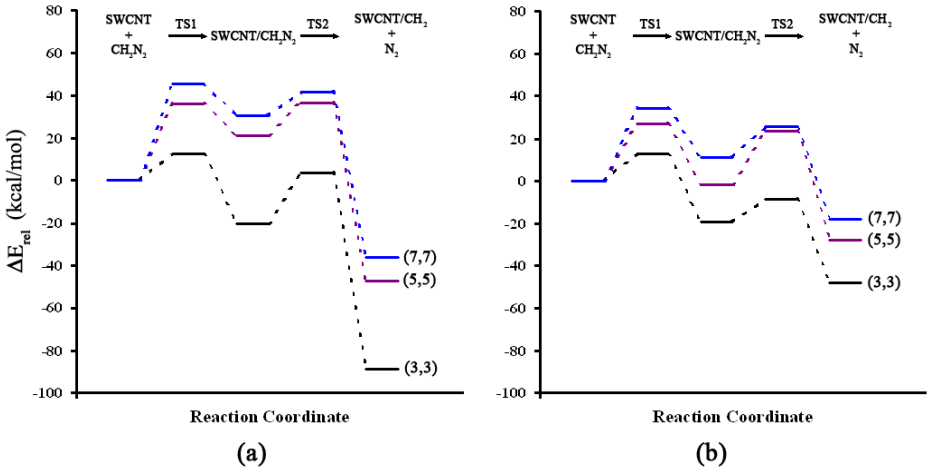


ภาพที่ 2 โครงสร้างแทรนซิชัน TS1 และ TS2 แสดงปฏิกิริยารวมตัวบนพันธะ C1-C2 แบบที่ I และ แบบที่ II บนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (a) (3,3), (b) (5,5) และ (c) (7,7)



ภาพที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (*n,n*), *n* = 3-10 กับความกว้างของเส้นผ่าศูนย์กลาง สำหรับปฏิกิริยารวมตัวของ CH_2N_2 (▲) และ CH_2 (■) บนพันธะ C1-C2 (a) แบบที่ I และ (b) แบบที่ II

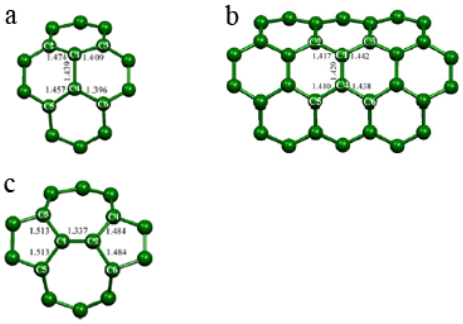
พลังงานการเกิดปฏิกิริยารวมตัวบนพันธะ C1-C2 ของปฏิกิริยาการดูดซับสารประกอบไดเอโซมีเทนบนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (3,3), (5,5) และ (7,7) แสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 กราฟแสดงพลังงานสัมพัทธ์การเกิดปฏิกิริยารวมตัวบนพันธะ C1-C2 บนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (3,3), (5,5) และ (7,7) บนพันธะ (a) แบบที่ I และ (b) แบบที่ II

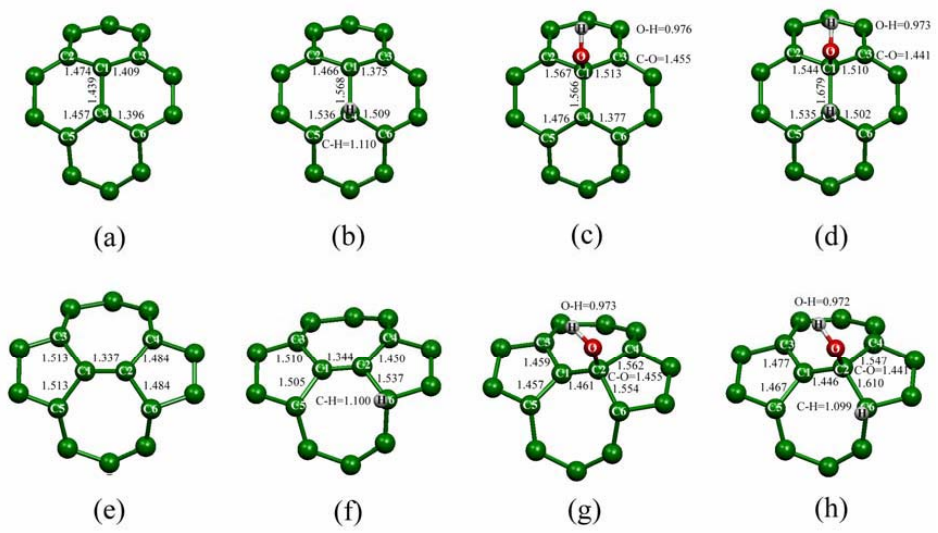
3. การดูดซับโปรตอนและไฮดรอกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวอาร์มแชร์

การศึกษาการดูดซับโปรตอนและไฮดรอกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวอาร์มแชร์ ในระบบที่มีน้ำและปราศจากน้ำ (Wanbayor and Ruangpornvisuti, 2007) ซึ่งกำหนดเป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดสมบูรณ์ที่มีขนาด C_{80} และ C_{120} ส่วนชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales มีขนาด $C_{80}H_{20}$ การศึกษาโครงสร้างของระบบการดูดซับโดยวิธี ONIOM(B3LYP/6-31G(d):AM1) ภายใต้แบบจำลองของท่อนาโนคาร์บอนชนิดสมบูรณ์และชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales ที่ถูกกำหนดให้เป็นส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูง กำหนดเป็นคลัสเตอร์หลายแบบ ดังแสดงในภาพที่ 5

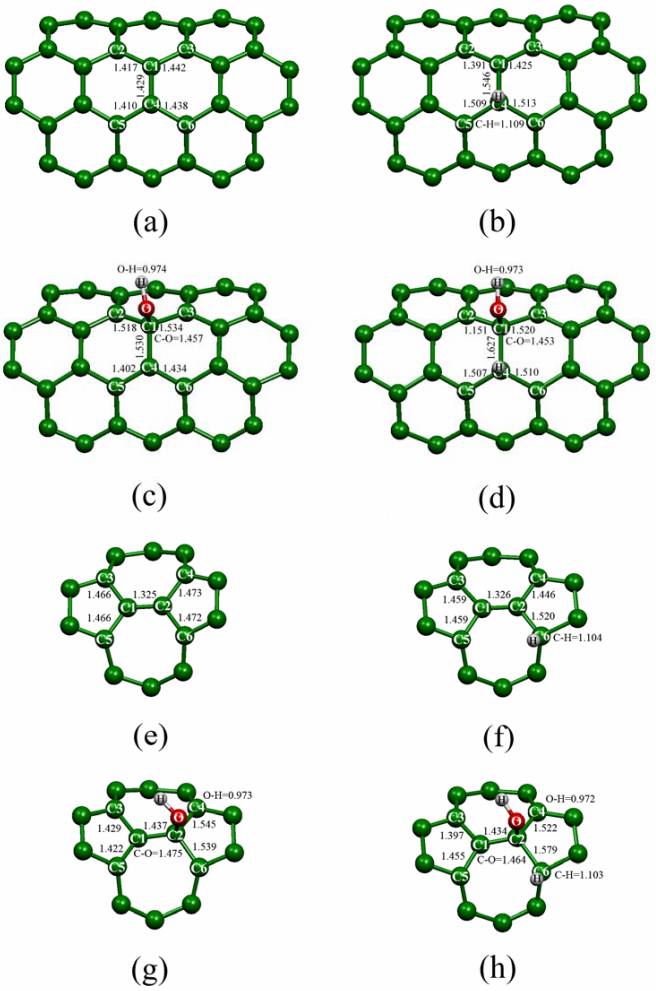


ภาพที่ 5 โครงสร้างที่ถูกกำหนดให้เป็นส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูง ของการคำนวณโดย ONIOM(B3LYP/6-31G(d):AM1) ของท่อนาโนปลายปิด (a) ชนิดสมบูรณ์จำลองโดยคลัสเตอร์ pyrene (b) ชนิดสมบูรณ์จำลองโดยคลัสเตอร์ ovalene และ (c) ชนิดบกพร่องจำลองโดยคลัสเตอร์ 5-7-7-5

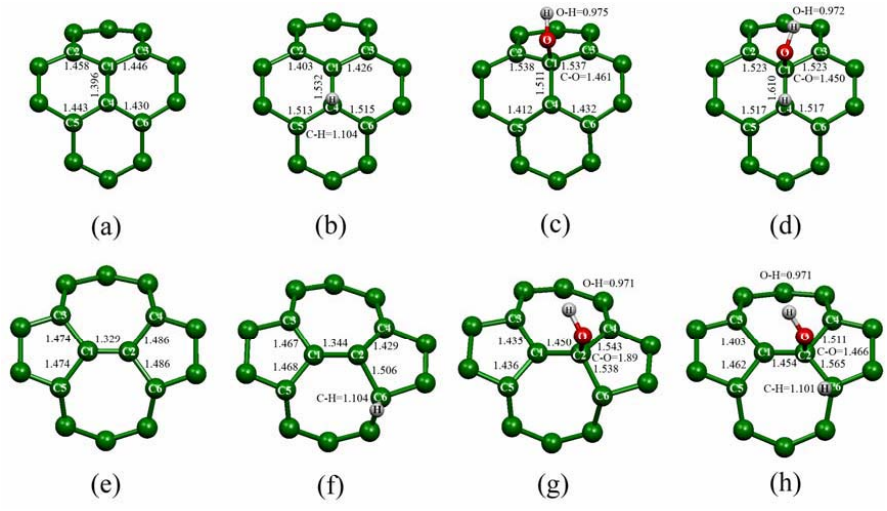
โครงสร้างส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูงของท่อนาโนปลายปิดชนิดสมบูรณ์ และชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales กับโปรตอนและไฮดรอกไซด์ ได้แสดงในภาพที่ 6 และโครงสร้างที่ถูกกำหนดให้เป็นส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูงของการคำนวณโดย ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1) ของท่อนาโนปลายปิดชนิดสมบูรณ์โดยแบบจำลองต่าง ๆ และ ชนิดบกพร่อง ได้แสดงในภาพที่ 7 สำหรับโครงสร้างที่ถูกกำหนดให้เป็นส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูงของการคำนวณโดย ONIOM(B3LYP/6-31G(d):AM1) ของท่อนาโนปลายเปิดชนิดสมบูรณ์โดยแบบจำลองต่าง ๆ และ ชนิดบกพร่อง ได้แสดงในภาพที่ 8



ภาพที่ 6 โครงสร้างส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูงของท่อนาโนปลายปิดชนิดสมบูรณ์ (a) C_{80}, (b) สารประกอบเชิงซ้อน $C_{80}.H^+$, (c) $C_{80}.OH^-$, (d) $C_{80}.H^+/OH^-$, ชนิดบกพร่อง (e) C_{80}, (f) $C_{80}.H^+$, (g) $C_{80}.OH^-$ และ (h) $C_{80}.H^+/OH^-$



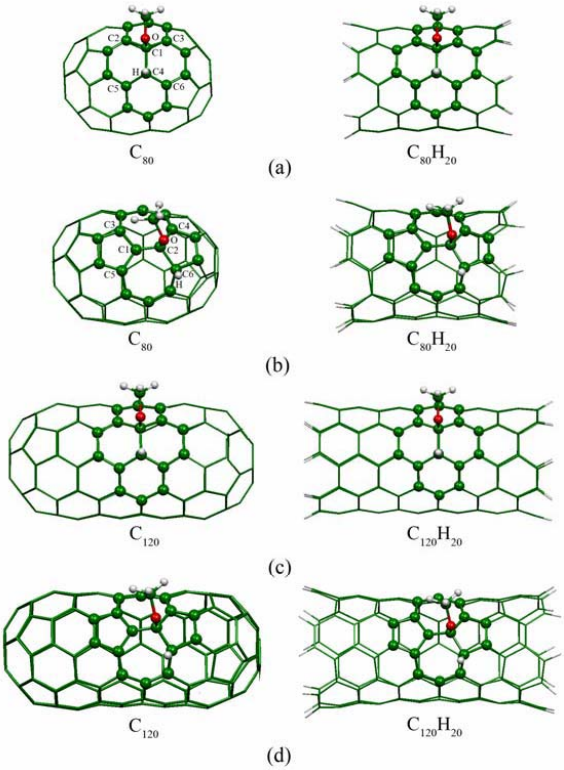
ภาพที่ 7 โครงสร้างส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูงของท่อนาโนปลายปิดชนิดสมบูรณ์ (a) C_{120}, (b) สารประกอบเชิงซ้อน $C_{120}.H^+$, (c) $C_{120}.OH^-$, (d) $C_{120}.H^+/OH^-$, ชนิดบกพร่อง (e) C_{120}, (f) $C_{120}.H^+$, (g) $C_{120}.OH^-$ และ (h) $C_{120}.H^+/OH^-$



ภาพที่ 8 โครงสร้างส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูงของท่อนาโนปลายเปิดชนิดสมบูรณ์ (a) $C_{80}H_{20}$, (b) สารประกอบเชิงซ้อน $C_{80}H_{20}.H^+$, (c) $C_{80}H_{20}.OH^-$, (d) $C_{80}H_{20}.H^+/OH^-$, ชนิดบกพร่อง (e) $C_{80}H_{20}$, (f) $C_{80}H_{20}.H^+$, (g) $C_{80}H_{20}.OH^-$ และ (h) $C_{80}H_{20}.H^+/OH^-$

4. การดูดซับสารประกอบอัลคอกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวอาร์มแชร์

การศึกษาการดูดซับเมทอกไซด์ (methoxide) เอทอกไซด์ (ethoxide) และ เอ็น-โพรพอกไซด์ (n-propoxide) บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวอาร์มแชร์ (5,5) ของท่อนาโนคาร์บอนชนิดสมบูรณ์และชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales ที่เป็นท่อปลายปิดที่มีขนาด C_{80} และ C_{120} ท่อปลายเปิดที่มีขนาด $C_{80}H_{20}$ และ $C_{120}H_{20}$ (Wanbayor and Ruangpornvisuti, 2008) การศึกษาโครงสร้างของระบบการดูดซับโดยวิธี ONIOM(B3LYP/6-31G (d):AM1) ภายใต้แบบจำลองของท่อนาโนคาร์บอนชนิดสมบูรณ์ชนิด Stone-Wales ที่ถูกกำหนดให้เป็นส่วนที่คำนวณด้วยทฤษฎีสูง กำหนดเป็นคลัสเตอร์หลายแบบดังแสดงในภาพที่ 9



ภาพที่ 9 อะตอมคาร์บอนแสดงด้วยบอลซึ่งเป็นส่วนคำนวณด้วยทฤษฎีสูง สำหรับการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอน (a) ชนิดสมบูรณ์แบบปลายปิด C_{80} และ ปลายเปิด $C_{80}H_{20}$ (b) ชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales ปลายปิด C_{80} และ ปลายเปิด $C_{80}H_{20}$ (c) ชนิดสมบูรณ์แบบปลายปิด C_{120} และ ปลายเปิด $C_{120}H_{20}$ (d) ชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales ปลายปิด C_{120} และ ปลายเปิด $C_{120}H_{20}$

พลังงานของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนบนท่อนาโนแบบปลายปิดและปลายเปิด ชนิดสมบูรณ์และชนิดพกพร่อง กับสปีชีส์ OH^-, OMe^-, OEt^-, OPr^-, $H^+.OH^-$, $H^+.OMe^-$, $H^+.OEt^-$, $H^+.OPr^-$ ภายใต้การคำนวณโดยวิธี ONIOM(B3LYP/6-31G(d):AM1) พบว่าความเสถียรของการจัดตัวของอัลคอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนท่อนาโนทั้งชนิดสมบูรณ์ หรือชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales และทั้งท่อนาโนปลายปิดหรือปลายเปิด พบว่ามีลำดับดังนี้ hydroxide > methoxide > ethoxide > n-propoxide ซึ่งเป็นลำดับเช่นเดียวกับการดูดซับอัลคอกไซด์บนท่อนาโนที่รวมตัวกับโปรตอนแล้ว (protonated nanotube)

5. บทสรุป

พลังงานการดูดซับของปฏิกิริยารวมตัวของ CH_2N_2 และ CH_2 บนพันธะ C1-C2 แบบที่ I และ แบบที่ II ของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวปลายเปิดชนิดอาร์มแชร์ขนาด (n,n), n = 3-10 คำนวณโดยวิธี B3LYP/6-31G(d)//ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) สารประกอบเชิงซ้อน SWCNT/CH_2 ที่เกิดจากการดูดซับมีความเสถียรมากกว่า สารประกอบเชิงซ้อน SWCNT/CH_2N_2 บนพันธะแบบที่ I ระหว่าง 47-69 kcal/mol และ แบบที่ II ระหว่าง 21-31 kcal/mol และพบว่าพลังงานการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อ เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโนมีขนาดลดลง

การดูดซับโปรตอนและไฮดรอกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวอาร์มแชร์ขนาด (5,5) ของท่อนาโนคาร์บอนชนิดสมบูรณ์ที่มีขนาด C_{80} และ C_{120} ส่วนชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales มีขนาด $C_{80}H_{20}$ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปฏิกิริยาการรวมตัวกับน้ำหนึ่งโมเลกุลบนท่อนาโนเกาะโดยโปรตอน เกาะโดยไฮดรอกไซด์ และเกาะโดยทั้งคู่ มีค่าต่ำกว่า 11 kcal/mol และพลังงานเครียดของท่อนาโนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการดูดซับโปรตอน ไฮดรอกไซด์ และทั้งคู่มีค่าระหว่าง 6.3-74.8 kcal/mol ส่วนท่อนาโนชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกับโปรตอนได้ดีกว่าท่อนาโนชนิดสมบูรณ์

ความเสถียรของการจัดตัวของอัลคอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนท่อนาโนทั้งชนิดสมบูรณ์ หรือชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales และทั้งท่อนาโนปลายปิดหรือปลายเปิด พบว่ามีลำดับดังนี้ hydroxide > methoxide > ethoxide > n-propoxide ซึ่งเป็นลำดับเช่นเดียวกับการดูดซับอัลคอกไซด์บนท่อนาโนที่รวมตัวกับโปรตอน

ระบบท่อนาโนปลายปิดพบว่า การดูดซับไฮดรอกไซด์และอัลคอกไซด์บนท่อนาโนชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales มีความเสถียรพอ ๆ กัน แต่บนท่อนาโนปลายปิดชนิดสมบูรณ์มีความเสถียรมากกว่า ท่อนาโนปลายปิดชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales สำหรับระบบท่อนาโนปลายเปิดพบว่า การดูดซับไฮดรอกไซด์และอัลคอกไซด์บนท่อนาโนปลายปิดชนิดสมบูรณ์มีความเสถียรมากกว่าท่อนาโนปลายปิดชนิดบกพร่องแบบ Stone-Wales เช่นกัน

หมู่ไฮดรอกไซด์และอัลคอกไซด์แทบไม่มีผลต่อความยาวพันธะ C-H แต่ขึ้นกับชนิดท่อนาโน และขนาดของอัลคอกไซด์ไม่มีผลต่อความยาวพันธะ C-O การดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนของอัลคอกไซด์ที่มีสายยาวกว่าพบว่ามีแรงดูดซับน้อยกว่าอัลคอกไซด์ที่มีสายสั้นกว่า และ ความเสถียรของการดูดซับอัลคอกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนชนิดสมบูรณ์สูงกว่าบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดบกพร่อง ยกเว้นการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนปลายปิด ความเสถียรของการดูดซับอัลคอกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนชนิดบกพร่องสูงกว่าบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดสมบูรณ์

เอกสารอ้างอิง

Chang, H., Lee, J.D., Lee, S.M., and Lee, Y.H. (2001). Adsorption of NH_3 and NO_2 molecules on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters, 79*(23), 3863-3865.

Lijima, S., and Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature, 363,* 603-605.

Ren, Y.X., Ng, T.Y., and Liew, K.M. (2006). State of hydrogen molecules confined in C-60 fullerene and carbon nanocapsule structures. *Carbon, 44*(3), 397-406.

Smith III, A.B., Strongin, R.M., Brard, L., Furst, G.T., Romanow, W.J., Owens, K.G., and King, R.C. (1993). 1,2-Methanobuckminsterfullerene ($C_{61}H_2$), the parent fullerene cyclopropane: synthesis and structure. *Journal of the American Chemical Society, 115*(13), 5829-5830.

Smith III, A.B., Strongin, R.M., Brard, L., Furst, G.T., Romanow, W.J., Owens, K.G., Goldschmidt, R.J., and King, R.C. (1995). Synthesis of prototypical fullerene cyclopropanes and annulenes isomer differentiation via NMR and UV spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society, 117*(20), 5492-5502.

Tada, T., Ishida, Y.,and Saigo, K. (2007). Ring-opening reaction of cyclopropanated [60] fullerenes: unexpected transformation of methano[60]fullerenes having an electron-donating group on the methano-bridge Carbon. *Organic Letters, 9*(11), 2083-2086.

Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., and Prato, M. (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews, 106*(3), 1105-1136.

Wanbayor, R., and Ruangpornvisuti, V. (2007). Adsorptions of proton, hydroxide on various cap-ended and open-ended armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters, 441*(1-3), 127-131.

Wanbayor, R., and Ruangpornvisuti, V. (2008). Theoretical study of adsorption of C1-C3 alkoxides on various cap-ended and open-ended armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes. *Carbon, 46*(1), 12-18.

Wanno, B., Du, A.J., Ruangpornvisuti, V., and Smith, S.C. (2007). Addition of diazomethane to armchair single-walled carbon nanotubes and their reaction sequences: a computational study. *Chemical Physics Letters , 436*(1-3), 218-223.

Zhao, J.J., Buldum, A., Han, J., and Lu, J.P. (2002). Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology, 13*(2), 195-200.