

## การศึกษาเชิงทฤษฎีของปฏิกิริยาการดูดซับไฮโดรเจนบน

### benzene-1,4-dicarboxylate

Theoretical study of adsorption of H<sub>2</sub> on benzene-1,4-dicarboxylate

สุนันทา เฮงรัศมี\*

รัชนีกร พิลาสมบัติ\*\*

### บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการดูดซับไฮโดรเจนลงบน benzene-1,4-dicarboxylate (BDC) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวเชื่อม (organic linker) ในวัสดุประเทสรโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นรูปพรรณ และมีผลการทดลองสนับสนุนว่า สารโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นรูปพรรณนี้สามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ดี การคำนวณโครงสร้างของสารเชิงชั้nonที่เกิดขึ้น เมื่อมีไฮโดรเจนมาดูดซับบน benzene-1,4-dicarboxylate พบว่า เป็นการดูดซับเชิงกายภาพ และมีพลังงานการดูดซับต่ำกว่า 10 kJ/mol ตำแหน่งที่เกิดการดูดซับได้ดีคือ ต่าแห่งน้ำคาร์บอนของกลุ่มคาร์บอเนต โดยโมเลกุลไฮโดรเจนที่เข้ามาดูดซับนั้น จะอยู่ในทิศตั้งฉากกับระนาบของ benzene-1,4-dicarboxylate และการวิเคราะห์ระดับพลังงานของสารเชิงชั้non พบว่าเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล  $\pi$  และ  $\pi^*$  ของกลุ่มคาร์บอเนตไปยังออร์บิทัล  $\sigma_u^*$  ของโมเลกุลไฮโดรเจน

### Abstract

The adsorption of hydrogen on benzene-1,4-dicarboxylate was theoretically investigated. The benzene-1,4-dicarboxylate is an organic linker of microporous metal-organic framework (MOF). Experimental results indicated that this material can adsorb hydrogen well. In the calculation for the structure of the adsorbed complexes, we found that the adsorption is physical adsorption with adsorption energy less than 10 kJ/mol. The preferable adsorption site is located at carbon atom of the carboxylate ion (COO<sup>-</sup>). The preferable adsorption direction is the direction that the hydrogen molecule is perpendicular to the molecular plane of benzene-1,4-dicarboxylate. Analysis of the energy levels of the complexes indicated that electrons from  $\pi$  and  $\pi^*$  orbitals of carboxylate were transferred to  $\sigma_u^*$  hydrogen molecule.

\* รองศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

\*\* นักศึกษา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

## 1. บทนำ

เชื้อเพลิงไดเข้ามานีบทบาทสำคัญต่อการดำรงชีวิตประจำวันของมนุษย์ ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)<sup>1</sup> ซึ่งใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นวัตถุติดในการผลิตกระแสไฟฟ้า จึงจัดเป็นแหล่งผลิตพลังงานทดแทนแห่งใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากไม่ก่อให้เกิดมลพิษและให้พลังงานในปริมาณที่สูง ในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงนั้น มีความจำเป็นต้องพัฒนาเทคโนโลยีในการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนให้เหมาะสม วิธีที่นิยมใช้คือ การใช้วัสดุที่สามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้ดี เช่นโลหะไฮดริด (Metal hydride systems) สารดูดซับที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (Carbon-based adsorbent) และสารโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (Microporous Metal–Organic Framework ; MOF)

ปัจจุบันนี้ได้มีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ให้ความสนใจศึกษาและพัฒนาความสามารถในการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน ของวัสดุชนิดสารโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน เนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีข้อดีคือ มีพื้นที่ผิวสูงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไม่ซับซ้อน ต้นทุนการผลิตต่ำ และให้ผลผลิตสูง โครงสร้างของวัสดุประเภทนี้ประกอบด้วย บริเวณมุมเป็นหมู่ชีโอลิต (Zeolite group) หรือ  $[OZn(CO_3)_6]$  และมีสายโซ่อินทรีย์เป็นตัวเชื่อมหมู่ชีโอลิตทั้งสอง นอกจากนั้น N.L Rosi et al ( 2003 )<sup>2</sup> ได้ทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนของ MOF-5, IRMOF-6 และ IRMOF-8 (รูปที่1) พบร่วงวัสดุเหล่านี้สามารถกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนได้ดี และประสิทธิภาพของการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น เมื่อสายโซ่อินทรีย์ที่เป็นตัวเชื่อมมีขนาดใหญ่ขึ้น

ในการพัฒนาวัสดุชนิดนี้ กลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นต้องได้รับการศึกษาอย่างละเอียด ซึ่งนักวิชาการจะศึกษาได้จากการทดลองที่ต้องอาศัยเครื่องมือพิเศษแล้ว เทคนิคทางด้านเคมีคำนวณ (Computational Chemistry) ก็สามารถทำการศึกษาได้เช่นกัน

## 2. วิธีการคำนวณ

ทำการศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนบน benzene-1, 4-dicarboxylate ซึ่งเป็นตัวเชื่อมของ MOF-5 (รูปที่ 2) โดยใช้การคำนวณทางทฤษฎี ทำการคำนวณโดยใช้โปรแกรม Gaussain98<sup>3</sup> ใน การคำนวณแบบ แอบ อันธิโอด ระดับ MP2 ด้วยเซตมูลฐาน 6-31G\*\*

ตำแหน่งการดูดซับต่าง ๆ ที่ทำการศึกษาบนโมเลกุลนี้ แบ่งออกเป็น 7 ตำแหน่ง (รูปที่ 3) และทำการศึกษาทิศทางการเข้าดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจน ใน 2 ทิศทางคือ แบบขานาน (side-on) และแบบตั้งฉาก (end-on) กับระบบโมเลกุล

วิธีศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนบน benzene-1,4-dicarboxylate ทำได้โดยคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของแต่ละคูโมเลกุล โดยโครงสร้างที่เสถียรที่สุดจะมีพลังงานต่ำที่สุด ลำดับการคำนวณมีดังนี้

i) คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด และพลังงานของโมเลกุลไฮโดรเจน

ii) คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด และพลังงานของ benzene-1,4-dicarboxylate

iii) คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด และพลังงานของคูโมเลกุล benzene-1,4-dicarboxylate กับไฮโดรเจนที่ตำแหน่งการดูดซับต่าง ๆ

พลังงานการดูดซับสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$E_{ads} = E_{complex} - nE_{H2} - E_{adsorbent}$$

เมื่อ  $E_{ads}$  คือ พลังงานการดูดซับ (adsorption energy)

$E_{complex}$  คือ พลังงานของสารเชิงซ้อนระหว่างไฮโดรเจนและ benzene-1,4-dicarboxylate

$n$  คือ จำนวนโมเลกุลไฮโดรเจน

$E_{H2}$  คือ พลังงานของไฮโดรเจนโมเลกุลเดี่ยว

$E_{adsorbent}$  คือ พลังงานของตัวดูดซับ (benzene-1,4-dicarboxylate)

นอกจากสามารถคำนวณหาพลังงานการดูดซับได้แล้ว ยังสามารถคำนวณหาโครงสร้างของไฮโดรเจนในขณะที่ถูกดูดซับ ( $R_{H-H}$ ) และระยะห่างระหว่างไฮโดรเจนกับโมเลกุลตัวดูดซับ (Z) ได้อีกด้วย

### 3. ผลการคำนวณ

#### 3.1 การดูดซับของไฮโดรเจน 1 โมเลกุล

ไฮโดรเจนที่เข้ามาดูดซับในทิศที่ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล จะถูกดูดซับได้ดีกว่าไฮโดรเจนที่เข้ามาดูดซับในทิศที่ขนานกับระนาบของโมเลกุล ตามที่แสดงในตารางที่ 1 ระยะห่างระหว่างไฮโดรเจนกับ benzene-1, 4-dicarboxylate (Z) มีค่าประมาณ  $3.0 \text{ \AA}$  และความพันธะของไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดซับแล้ว สำหรับการดูดซับในทิศทางตั้งฉากและขนานกับระนาบของโมเลกุล มีค่าประมาณ  $0.74 \text{ \AA}$  และ  $0.73 \text{ \AA}$  ตามลำดับ

#### 3.2 การดูดซับของไฮโดรเจน 2 โมเลกุล

ไฮโดรเจนที่เข้ามาดูดซับในทิศที่ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล จะถูกดูดซับได้ดีกว่าไฮโดรเจนที่เข้ามาดูดซับในทิศที่ขนานกับระนาบของโมเลกุล ตามที่แสดงในตารางที่ 2 ระยะห่างระหว่างไฮโดรเจนกับโมเลกุลตัวดูดซับมีค่าประมาณ  $3.0 \text{ \AA}$  และความพันธะของไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดซับแล้ว สำหรับการดูดซับในทิศทางตั้งฉากและขนานกับระนาบของโมเลกุล มีค่าประมาณ  $0.74 \text{ \AA}$  และ  $0.73 \text{ \AA}$  ตามลำดับ นอกจากนั้นพบว่า ไฮโดรเจน 2 โมเลกุล จะสามารถถูกดูดซับลงบนโมเลกุลเดียวกันได้ ซึ่งต้องเข้ามาดูดซับในทิศทางที่ตรงกันข้ามกัน โดยเลือกเข้าทางด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล จะให้ค่าพลังงานการดูดซับที่ต่างกว่าเมื่อไฮโดรเจนทั้ง 2 โมเลกุลเลือกเข้ามาที่ด้านเดียวกันของระนาบ

#### 3.3 การดูดซับของไฮโดรเจนหลาย ๆ โมเลกุล

จากการคำนวณแสดงให้เห็นว่า ไฮโดรเจนหลาย ๆ โมเลกุลที่เคลื่อนที่เข้าหากันจะไม่สามารถดูดซับได้ เพราะมีค่าพลังงานการดูดซับเป็นบวก แต่ในบางระบบที่ไฮโดรเจนเคลื่อนที่เข้าหากันในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล จะสามารถเกิดการดูดซับได้ ดังนั้น ทิศทางแบบตั้งฉากจึงเกิดการดูดซับได้ดีกว่าแบบขนานโดยตำแหน่ง C สามารถดูดซับได้ดีกว่าตำแหน่ง G ระยะห่างระหว่างไฮโดรเจนกับ benzene-1, 4-dicarboxylate มีค่าประมาณ  $2.60 - 3.70 \text{ \AA}$  และความพันธะของไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดซับ มีค่าประมาณ  $0.68 - 0.73 \text{ \AA}$  และประมาณ  $0.71 - 0.74 \text{ \AA}$  สำหรับระบบการดูดซับที่ไฮโดรเจนตั้งฉากและขนานกับระนาบของโมเลกุล ตามลำดับ

### 4. สรุปและวิจารณ์ผลการคำนวณ

#### 4.1 พฤติกรรมการดูดซับของไฮโดรเจนบนสายโซ่อินทรีย์

การวิเคราะห์พลังงานการดูดซับของไฮโดรเจน 1 โมเลกุลที่ตำแหน่งต่าง ๆ พบว่า การดูดซับที่ตำแหน่งคาร์บอนของคาร์บออกซิเลต หรือตำแหน่งการดูดซับ D ในทิศตั้งฉากกับระนาบของ benzene-1,4-dicarboxylate ให้ค่าพลังงานการดูดซับต่ำกว่าตำแหน่งการดูดซับต่ำที่สุดคือ  $8.03 \text{ kJ/mol}$  โดยระยะห่างระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนกับ benzene-1,4-dicarboxylate (Z) เท่ากับ  $2.76 \text{ \AA}$  และความพันธะของไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดซับแล้วเท่ากับ  $0.74 \text{ \AA}$  (รูปที่ 4)

เมื่อทำการศึกษาพลังงานการดูดซับของระบบการดูดซับในรูปที่ 4 โดยกำหนดให้ไฮโดรเจนค่อนข้างเคลื่อนเข้าสู่สารดูดซับที่ตำแหน่ง D จากระยะ  $7 \text{ \AA}$  จนถึง  $1 \text{ \AA}$  จะสามารถสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานการดูดซับกับระยะห่างระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนกับ benzene-1, 4-dicarboxylate (Z) ดังแสดงในรูปที่ 5

การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือการดูดซับเชิงเคมี (Chemisorption) และการดูดซับเชิงกายภาพ (Physisorption) (รูปที่ 6) แสดงให้เห็นว่า เมื่อตัวถูกดูดซับอยู่ๆ เคลื่อนเข้าหากันดูดซับจะเกิดการดูดซับเชิงกายภาพขึ้นก่อน ซึ่งพลังงานการดูดซับนี้จะมีค่าน้อย เมื่อเคลื่อนตัวถูกดูดซับเข้าใกล้ดูดซับมากขึ้น จะเห็นว่าการดูดซับเชิงกายภาพจะเปลี่ยนเป็นการดูดซับเชิงเคมี โดยอาจจะมีหรือไม่มีพลังงานก่อภัยมั่นต์ ทั้งนี้ขึ้นกับขนาดของกำแพงศักย์ที่กันระหว่างการดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับเชิงเคมี

ในการดูดซับเชิงกายภาพนั้นตัวดูดซับ (adsorbent) และตัวถูกดูดซับ (adsorbate) จะยึดกันด้วยแรงอ่อนๆ เช่น แรงวันเดอร์瓦ลลส์ หรือแรงлонดอน เป็นต้น การดูดซับเชิงกายภาพนี้มีค่าพลังงานการดูดซับน้อยกว่า 20 kJ/mol โมเลกุลที่ถูกดูดซับจึงสามารถหลุดออกได้ง่าย การดูดซับเชิงเคมีจะมีการสร้างพันธะเมื่อระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ ซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวที่มีพลังงานสูง พลังงานการดูดซับมีค่ามากกว่า 40 kJ/mol ดังนั้นตัวถูกดูดซับจึงไม่สามารถหลุดออกได้

การดูดซับไฮโดรเจนบน benzene-1, 4-dicarboxylate ดังแสดงในรูปที่ 5 เป็นการดูดซับเชิงกายภาพ และการดูดซับที่ต่ำแห่งอื่นๆ นอกเหนือจากต่ำแห่งนี้ มีพลังงานการดูดซับน้อยกว่า 8 kJ/mol ดังนั้น การดูดซับไฮโดรเจนบน benzene-1, 4-dicarboxylate ที่เกิดขึ้น จะเป็นการดูดซับเชิงกายภาพ และความยาวพันธะเคมีของโมเลกุลไฮโดรเจนจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก โดยมีค่าคงที่ประมาณ 0.74 Å เท่ากับความยาวของโมเลกุลอิสระ ผลการคำนวณนี้ สอดคล้องกับผลการทดลองของ N.L.Rosi (2003)<sup>2</sup> ที่ได้กล่าวมาแล้ว

#### 4.2 การดูดซับไฮโดรเจนที่ต่ำแห่งการดูดซับต่าง ๆ

ตารางที่ 1 แสดงต่ำแห่งที่สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ดี เรียงจากมากไปน้อยคือ D > B ≈ E ≈ F > A ต่ำแห่ง D สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ดีเนื่องจากเป็นคาร์บอนที่ติดกับกลุ่มคาร์บอชิเลต โดยไฮโดรเจนที่ 2 โมเลกุลนี้ สามารถเข้ามาถูกดูดซับได้ทั้งด้านเดียวกันและตรงกันข้าม กับระบบของโมเลกุล เนื่องจากพลังงานการดูดซับมีค่าใกล้เคียงกัน (ตารางที่ 4) ต่ำแห่ง B เป็นต่ำแห่งที่สามารถดูดซับได้ดี เนื่องจากอิทธิพลของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้ในพันธะไฟ ความสามารถของการดูดซับที่ต่ำแห่ง E, F, G และ A จะเรียงลำดับตามระยะห่างจากกลุ่มคาร์บอชิเลต

จากประจุลบมากที่สุด และสามารถหนี Yuan ทำให้เกิดประจุระหว่างไฮโดรเจน และbenzene-1, 4-dicarboxylate ได้ รองลงมาคือ ต่ำแห่ง B ต่ำแห่งนี้อยู่ห่างจากการบอชิเลตแต่สามารถดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจนได้ เนื่องจากอิทธิพลของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้ในพันธะไฟ (delocalized p-electron) ที่สามารถหนี Yuan ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวขึ้นได้ ความสามารถของการดูดซับที่ต่ำแห่ง E, F และ A จะเรียงลำดับตามระยะห่างจากกลุ่มคาร์บอชิเลต ความยาวพันธะของไฮโดรเจนในแต่ละต่ำแห่งดูดซับ มีค่าเท่ากับ 0.74 Å แสดงว่าเกิดการดูดซับขึ้นได้ใกล้เคียงกัน การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโมเลกุล benzene-1, 4-dicarboxylate ไปยังโมเลกุลไฮโดรเจนจะอยู่ในระดับที่ใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าต่ำแห่งที่สามารถดูดซับไฮโดรเจน 2 โมเลกุลได้ดีเรียงจากมากไปน้อยคือ D > B ≈ E ≈ F ≈ G > A พลังงานการดูดซับในแต่ละต่ำแห่งมีค่าใกล้เคียงกับพลังงานการดูดซับในต่ำแห่งเดียว กล่าวคือเมื่อเกิดการดูดซับไฮโดรเจนพร้อมกันทั้ง 2 โมเลกุล พลังงานการดูดซับต่อต่ำแห่ง การดูดซับมีค่าใกล้เคียงกับพลังงานการดูดซับของไฮโดรเจน 1 โมเลกุล เนื่องจากไฮโดรเจนทั้ง 2 โมเลกุลอยู่ในทิศทางที่ไม่ก่อให้เกิดการกีดขวางซึ่งกันและกัน (steric effect) ดังนั้นไฮโดรเจนแต่ละโมเลกุลจึงไม่มีอิทธิพลต่อกัน

โดยต่ำแห่ง D เป็นต่ำแห่งที่สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ดีที่สุด เนื่องจากเป็นคาร์บอนที่ติดกับกลุ่มคาร์บอชิเลต โดยไฮโดรเจนที่ 2 โมเลกุลนี้ สามารถเข้ามาถูกดูดซับได้ทั้งด้านเดียวกันและตรงกันข้าม กับระบบของโมเลกุล เนื่องจากพลังงานการดูดซับมีค่าใกล้เคียงกัน (ตารางที่ 4) ต่ำแห่ง B เป็นต่ำแห่งที่สามารถดูดซับได้ดี เนื่องจากอิทธิพลของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้ในพันธะไฟ ความสามารถของการดูดซับที่ต่ำแห่ง E, F, G และ A จะเรียงลำดับตามระยะห่างจากกลุ่มคาร์บอชิเลต

ตารางที่ 3 แสดงการดูดซับของไฮโดรเจนที่มากกว่า 2 โมเลกุล และตำแหน่ง C สามารถดูดซับได้ดีกว่าตำแหน่ง G เนื่องจากการวางตัวของไฮโดรเจนที่เข้าไปดูดซับในตำแหน่ง C ทำให้เกิดการกีดขวางน้อยกว่าการวางตัวในตำแหน่ง G การกีดขวางที่เกิดขึ้นทำให้พลังงานการดูดซับมีค่าสูงขึ้น และส่งผลให้ความยาวพันธะของไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง C สูงกว่าความยาวพันธะของไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง G

#### 4.3 การวิเคราะห์ระดับพลังงาน

โมเลกุล benzene-1,4-dicarboxylate มีอิเล็กตรอน 86 อนุภาค และมีประจุ -2 โดยมีอิเล็กตรอนอิสระบริเวณกลุ่มคาร์บอคิเลต ( $\text{COO}^-$ ) กลุ่มละ 1 อนุภาค นอกจากนั้นระบบนี้ยังเป็นระบบที่มีพันธะไฮโดรเจนจูเกตโดยอิเล็กตรอนไฟของวงเบนซินและอิเล็กตรอนไฟของคาร์บอคิเลตจะสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระบนพันธะไฮโดรเจนจูเกตนี้ ดังแสดงในรูปที่ 7

อิเล็กตรอนที่อยู่ร่วง nokสุดของ benzene-1,4-dicarboxylate จะจัดตัวอยู่ในออร์บิทัล  $\pi^*$ <sub>C=O</sub> ซึ่งเป็นออร์บิทัลต้านพันธะ (รูปที่ 7) โมเลกุลจึงว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาและมีแนวโน้มที่จะส่งถ่ายอิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลอื่นที่เคลื่อนที่เข้าใกล้ ในขณะเดียวกันโมเลกุลไฮโดรเจนที่เคลื่อนที่เข้าใกล้เป็นโมเลกุลที่มีความเสถียรมีอิเล็กตรอน 2 อนุภาคในออร์บิทัลพันธะ  $\sigma$  และมีออร์บิทัลต้านพันธะ  $\sigma^*$  ที่ว่างอยู่ การเคลื่อนที่เข้าใกล้กลุ่มคาร์บอคิเลตของโมเลกุลไฮโดรเจนไม่ก่อให้เกิดการสร้างพันธะเนื่องจากไม่สามารถสร้างออร์บิทัลพันธะขึ้นใหม่ได้ แต่มีความเป็นไปได้ในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างออร์บิทัลต้านพันธะของโมเลกุลทั้งสองทำให้เกิดแรงดึงดูดวันเดอร์วัลลส์ได้ ทิศทางของการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนขึ้นกับสมมติของโมเลกุลที่เกี่ยวข้องดังนี้

#### 4.3.1 การแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในทิศทางแบบตั้งฉาก

เมื่อไฮโดรเจนเคลื่อนที่เข้าใกล้คาร์บอนของกลุ่มคาร์บอคิเลตในทิศทางแบบตั้งฉาก ออร์บิทัล  $\sigma^*$  จะซึ่งเข้าหาออร์บิทัล 2P<sub>y</sub> ของคาร์บอนบนกลุ่มคาร์บอคิเลต ดังรูปที่ 8 ณ ตำแหน่งนี้ อิเล็กตรอนของพันธะไฟคอนจูเกตจะสามารถถ่ายเทให้กับออร์บิทัล  $\sigma^*$  ของไฮโดรเจนได้ การวิเคราะห์ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนพบว่ามีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนประมาณ 19% จากออร์บิทัล  $\pi^*_{\text{C=O}}$  ไปยังออร์บิทัล  $\sigma^*$  ของไฮโดรเจน การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากพันธะไฟคอนจูเกตนี้จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พันธะ  $\pi^*_{\text{C=O}}$  ลดลง ดังนั้นออร์บิทัล  $\pi^*_{\text{C=O}}$  จึงมีพลังงานลดลงและออร์บิทัล  $\sigma^*$  มีพลังงานสูงขึ้น ผลกระทบที่ออร์บิทัล  $\sigma^*$  รับอิเล็กตรอนทำให้โมเลกุลไฮโดรเจนลดความเสถียรลง และความยาวพันธะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 0.73 Å เป็น 0.74 Å ดังรูปที่ 9 แสดงลักษณะของการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานและออร์บิทัลที่เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนขึ้น

#### 4.3.2 การแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในทิศทางแบบขาน

เมื่อไฮโดรเจนเคลื่อนที่เข้าใกล้คาร์บอนของกลุ่มคาร์บอคิเลตในทิศทางแบบขาน (รูปที่ 10) ออร์บิทัล  $\sigma$  ของไฮโดรเจนซึ่งเข้าหาออร์บิทัล 2P<sub>y</sub> ของคาร์บอนบนกลุ่มคาร์บอคิเลต ออร์บิทัลทั้งสองมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เพิ่มจึงไม่สามารถแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกันได้ ดังนั้นการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนในลักษณะนี้ ไม่อื้ออำนวยต่อแรงดึงดูดวันเดอร์วัลลส์ มีผลทำให้พลังงานการดูดซับน้อยลงกว่าการดูดซับในลักษณะตั้งฉาก

เมื่อพิจารณาถึงความเป็นไปได้ในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน ออร์บิทัล 2Py ของคาร์บอนบนกลุ่ม carbonyl จะส่งอิเล็กตรอนจากพันธะไฮโดรเจน ให้กับออร์บิทัล  $\sigma^*$  ของไฮโดรเจนได้ แต่โอกาสของการแลกเปลี่ยนจะน้อยลง เนื่องจากออร์บิทัล  $\sigma^*$  อยู่ห่างออกมาก (รูปที่ 10x และ 10c) ผลการวิเคราะห์พบว่า ประมาณเพียง 10 % ของอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล  $\pi_{C-O}^*$  จะสามารถถ่ายเทให้กับออร์บิทัล  $\sigma^*$  ของไฮโดรเจนได้ รูปที่ 8 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงาน เมื่อพิจารณาออร์บิทัล  $\pi_{C-O}^*$  ถ่ายเทอิเล็กตรอนบางส่วนให้กับออร์บิทัล  $\sigma^*$  ของไฮโดรเจนแล้ว น่าจะมีพลังงานลดลง แต่จะเห็นได้ว่าระบบมีพลังงานเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากออร์บิทัล  $\sigma^*$  ของไฮโดรเจนที่เข้าหากับออร์บิทัล  $\pi_{C-O}^*$  แรงผลักจากออร์บิทัล  $\sigma^*$  ทำให้ออร์บิทัล  $\pi_{C-O}^*$  มีพลังงานเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ความยาวของพันธะไฮโดรเจนยังไม่เปลี่ยนแปลง ( $0.73 \text{ \AA}$ ) เนื่องจากปริมาณของอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทมายังพันธะ  $\sigma^*$  ของไฮโดรเจนมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

#### 4.4 สรุป

จากการศึกษาการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจนบน benzene-1,4-dicarboxylate พบร่วม เป็นการดูดซับเชิงกายภาพและมีพลังงานการดูดซับประมาณ  $8.03 \text{ kJ/mol}$  ตำแหน่งที่สามารถดูดซับได้เรียงจากมากไปหาน้อยคือ  $D > B \approx E \approx F \approx G > A$  ตำแหน่ง D เป็นตำแหน่งที่สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ที่สุด เนื่องจากเป็นคาร์บอนที่ติดกับกลุ่ม carbonyl ของ carbonyl ตำแหน่ง B เป็นตำแหน่งที่ดูดซับได้ดี เนื่องจากอิทธิพลของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้ในพันธะไฟ ส่วนความสามารถของ การดูดซับที่ตำแหน่ง E, F, G และ A จะลดลงตามลำดับ ตามระยะห่างจากกลุ่ม carbonyl ของ carbonyl

ทิศทางของโมเลกุลไฮโดรเจนที่เข้ามาดูดซับในทิศตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุลจะดูดซับได้ดีกว่าในทิศหน้า เนื่องจากออร์บิทัลที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนอยู่ในตำแหน่งที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้ง่ายกว่า ดังนั้นความยาวพันธะของไฮโดรเจนในการดูดซับที่มีทิศทางการดูดซับแบบตั้งฉากจึงยาวกว่าการ

ดูดซับที่มีทิศทางการดูดซับแบบหนา การดูดซับที่มีไฮโดรเจนหลายโมเลกุลดูดซับบนระนาบจะมีการจัดตัวในทิศทางที่ทำให้ลดการกีดขวาง เพื่อทำให้พลังงานต่ำที่สุด และการดูดซับในทิศตั้งฉากกับระนาบจะทำให้เกิดความกีดขวางได้น้อยกว่า

เมื่อพิจารณาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในตำแหน่ง carbonyl ของ carbonyl ที่ติดกับออร์บิทัล  $\pi_{C-O}^*$  ของไฮโดรเจน โดยการแลกเปลี่ยนในทิศตั้งฉากจะมีโอกาสเกิดได้มากกว่าการแลกเปลี่ยนในทิศทางแบบหนา ทำให้มีพลังงานการดูดซับที่ต่ำกว่า

จากการทดลอง (N.L.Rosi et al , 2003)<sup>2</sup> พบว่า MOF-5 สามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนได้เฉลี่ย 1.9 โมเลกุลต่อหน่วยของตัวเชื้อมอินทรีย์ และเป็นการดูดซับเชิงกายภาพ เมื่อเปรียบเทียบกับผลการคำนวณพบว่าการดูดซับที่สามารถเกิดขึ้นได้มากที่สุดคือ การดูดซับไฮโดรเจน 2 โมเลกุล ที่ตำแหน่ง D ทิศทางการดูดซับที่เหมาะสมคือ ทิศทางแบบตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุลโดยไฮโดรเจนทั้ง 2 โมเลกุล สามารถเข้าดูดซับได้ทั้งด้านเดียวกันและตรงข้ามกัน จะเห็นได้ว่าเทคนิคทางด้านเคมีคำนวณสามารถนำไปใช้ในการศึกษาหาตัวเชื้อมชนิดใหม่ที่เหมาะสมได้ เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกสังเคราะห์วัสดุชนิดสารโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนชนิดใหม่ที่มีศักยภาพสูงในการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

การทำวิจัยครั้งนี้ ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) ได้รับการสนับสนุนด้านเครื่องมือต่าง ๆ จากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและการวิจัยทางเคมี (PERCH) และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และขอขอบคุณ คุณสรายุทธ จันทร์ชัย นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ได้ให้ความร่วมมือในการทำงานวิจัย

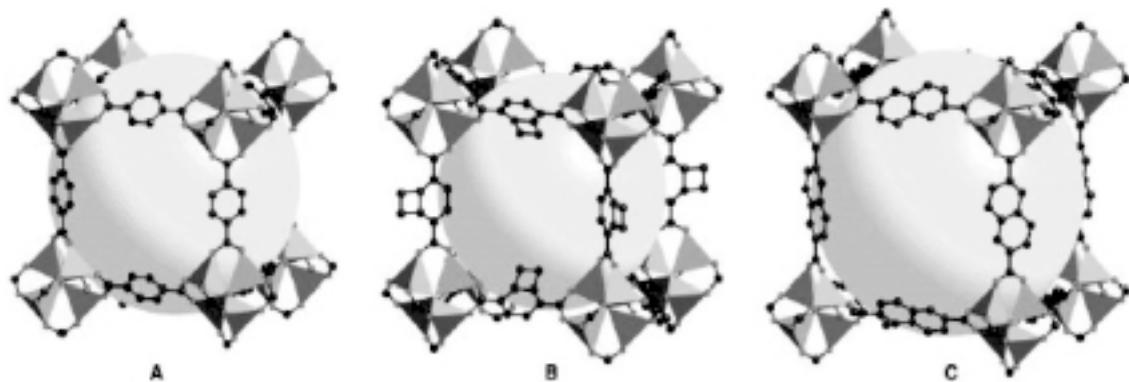
## 6. เอกสารอ้างอิง

Ballard Power system coporation. <http://ballard.com/tD.asppgid=20&dbid=0>  
 Rosi, N.L. 2003. Hydrogen storage in Microporous Metal-organic Framework. *Science*. 300: 1127-1129

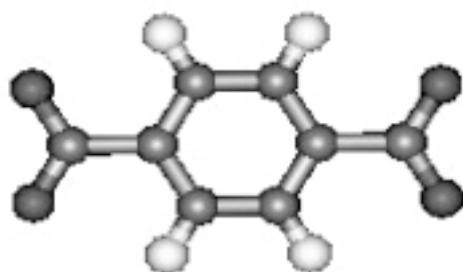
Frisch, M.J., Frish, A. and Foresman, J.B. 1994.

**Guassian94 Users' reference.** 2nd printed.

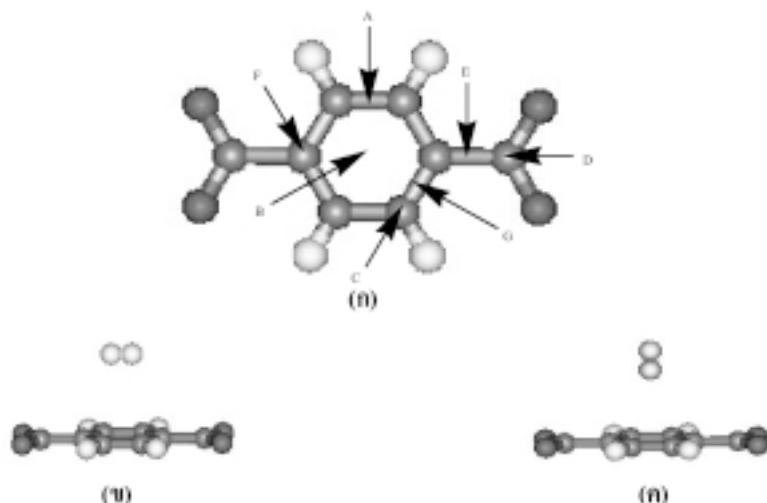
Freie University Berlin. Institute of Chemistry.  
[http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~ok/v1/Kinetics03/Kinetics5\\_lecturePart2.pdf](http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~ok/v1/Kinetics03/Kinetics5_lecturePart2.pdf)



รูปที่ 1 แสดงลักษณะหน่วยเซลล์ (formula unit) ของสารโลหะอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน โดย (MOF-5) (A), (IRMOF-6) (B) และ (IRMOF-8) (C)<sup>2</sup>



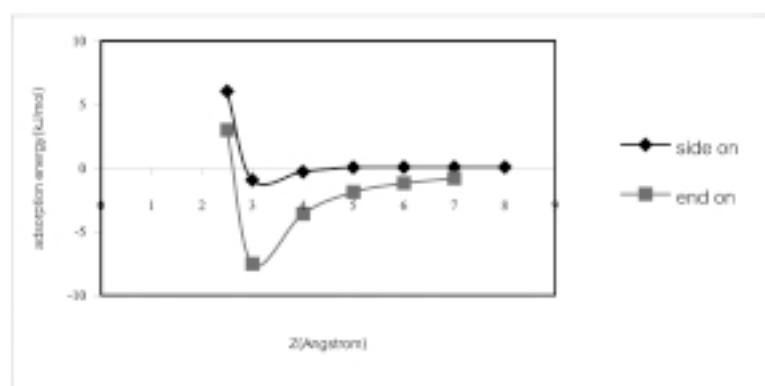
รูปที่ 2 แสดงลักษณะโครงสร้างของสายใช้อินทรีย์ benzene-1,4-dicarboxylate



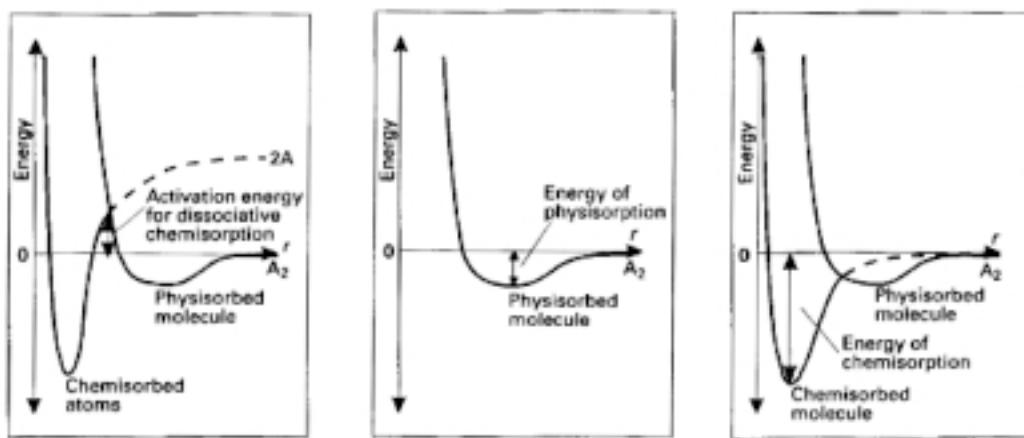
รูปที่ 3 (ก) แสดงตำแหน่งการดูดซับต่าง ๆ บน benzene-1,4-dicarboxylate (ข) ทิศทางการเข้ามาถูกดูดซับของไฮโดรเจนแบบนานกับระยะของโมเลกุล (side-on) และ (ค) แบบตั้งฉากกับระยะของโมเลกุล (end-on)



รูปที่ 4 (ก) แสดงลักษณะการดูดซับที่ตำแหน่งคาร์บอนของคาร์บอชิเลต หรือตำแหน่ง D โดยมีทิศทางการดูดซับเป็นแบบตั้งฉากกับระยะ (ข) แสดงทิศทางการดูดซับแบบนานกับระยะ



รูปที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการดูดซับกับ ( $Z$ ) ระยะห่างระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนกับ benzene-1,4-dicarboxylate ที่ตำแหน่ง D ในทิศทางตั้งฉากและนานกับระยะของโมเลกุล



รูปที่ 6 แสดงกราฟพลังงานศักย์ของการดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับเชิงเคมี (ก) แสดงการดูดซับเชิงเคมีที่มีพลังงานก่อก้มมั่นต์ (activation energy) (ข) แสดงพลังงานการดูดซับของการดูดซับเชิงกายภาพ และ (ค) แสดงพลังงานการดูดซับของการดูดซับเชิงเคมีที่ไม่มีพลังงานก่อก้มมั่นต์<sup>4</sup>

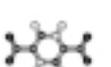
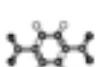
ตารางที่ 1 แสดงพลังงานการดูดซับที่ตำแหน่งการดูดซับต่างๆ ของไฮโดรเจน 1 โมเลกุล ในพิศตั้งจากกับ benzene-1,4-dicarboxylate

Adsorption site	D	B	E	F	A
Model					
$R_{H-H}$ (Å)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
$E_{ad}$ (kJ/mol)	-8.03	-7.09	-7.00	-6.98	-6.66

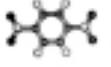
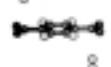
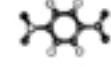
ตารางที่ 2 แสดงผลลัพธ์การดูดซับที่ตำแหน่งการดูดซับต่างๆ ของไฮโดรเจน 2 โมเลกุล ในทิศตั้งฉากกับ benzene-1,4-dicarboxylate

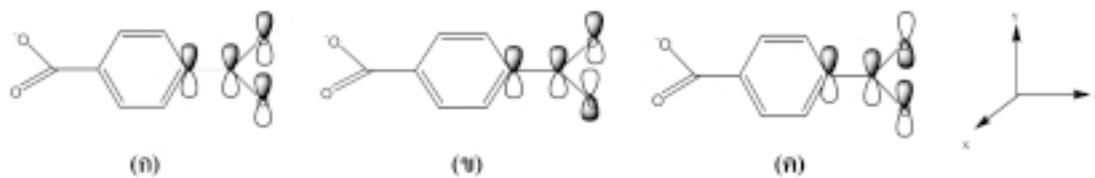
Adsorption site	D	B	E	F	G	A
Model						
$R_{H-H}$ ( $\text{\AA}$ )	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
$E_{ad}$ (kJ/mol)	-8.01	-7.07	-6.97	-6.94	-6.91	-6.62

ตารางที่ 3 แสดงผลลัพธ์การดูดซับที่ตำแหน่งการดูดซับต่างๆ ของไฮโดรเจนหลายโมเลกุล ในทิศตั้งฉากกับ benzene-1,4-dicarboxylate

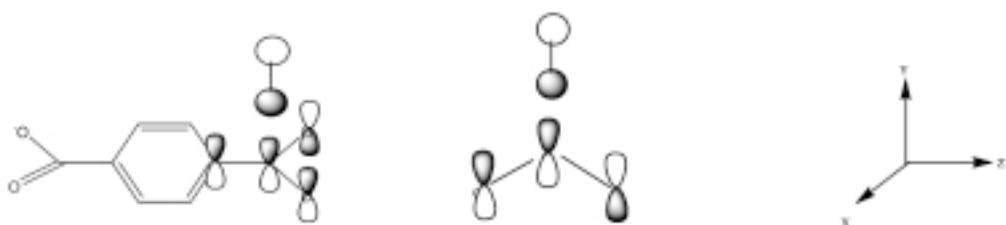
Adsorption site	C		G	
Model				
$R_{H-H}$ ( $\text{\AA}$ )	0.74		0.73	
$E_{ad}$ (kJ/mol)	-5.47		-3.13	

ตารางที่ 4 แสดงผลลัพธ์การดูดซับที่ตำแหน่ง D ของไฮโดรเจน 2 โมเลกุล ในทิศทางตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล

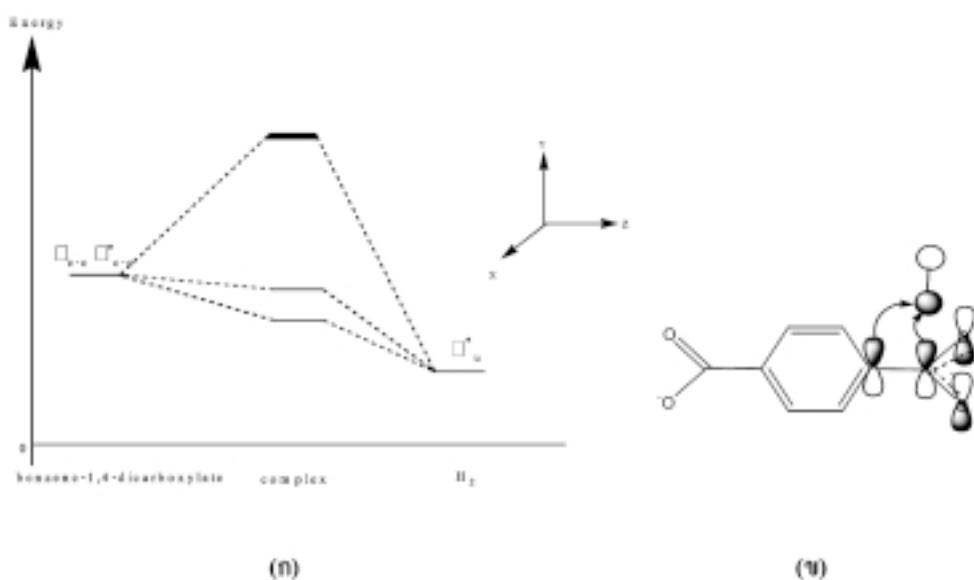
Direction plane	Same plane		Opposite plane	
Model				
$R_{H-H}$ ( $\text{\AA}$ )	0.74		0.74	
$E_{ad}$ (kJ/mol)	-7.98		-8.01	



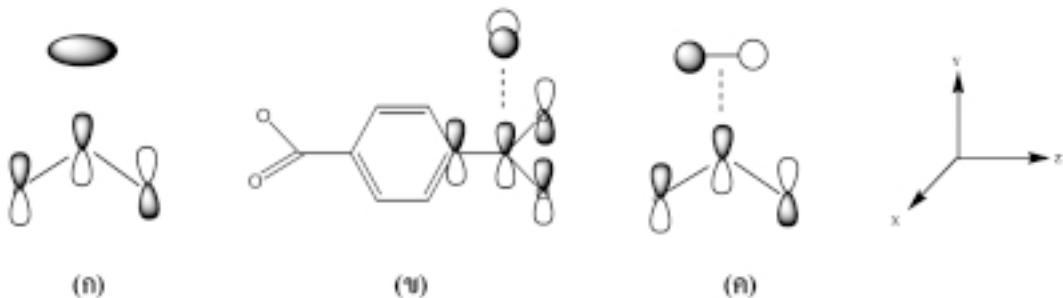
รูปที่ 7 แสดงพื้นระนาค่อนจูเกตของ benzene-1,4-dicarboxylate (ก) และพื้นระนาค่อนจูเกตระหว่าง  $\pi_{c-c}$  และ  $\pi_{c-o}$  (ข) และ (ค) และพื้นระนาค่อนจูเกตระหว่าง  $\pi_{c-c}$  และ  $\pi^*_{c-o}$



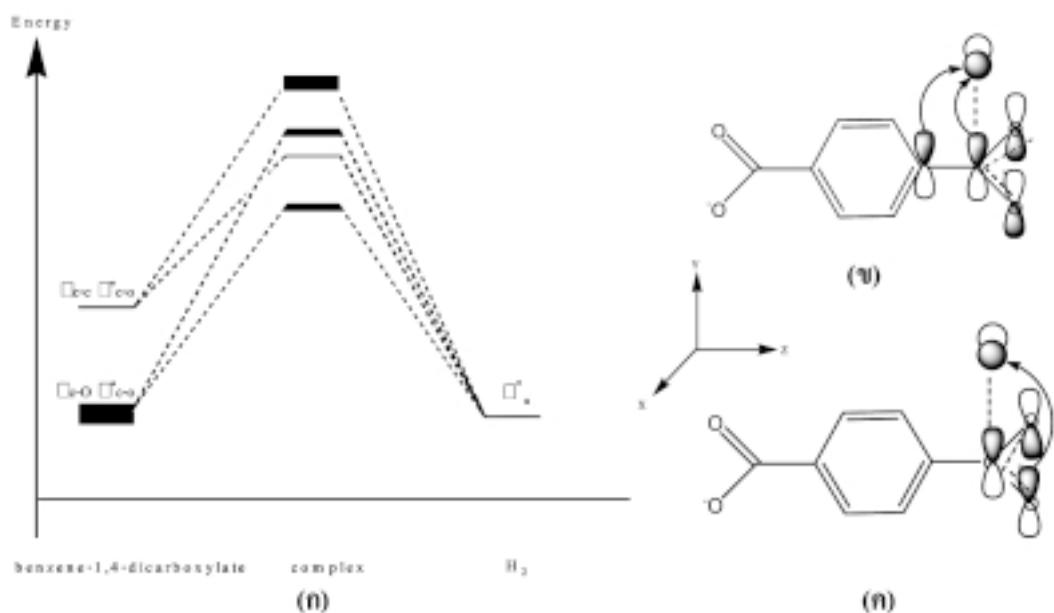
รูปที่ 8 แสดงทิศทางของออร์บิทัล  $\sigma_u$  ของไฮโดรเจนเคลื่อนที่เข้าหากันบนของคาร์บอชิเลตในทิศตั้งฉากกับระนาบโมเลกุล



รูปที่ 9 (ก) แสดงการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงานของการดูดซับไฮโดรเจน 1 โมเลกุลที่ทำแน่นของคาร์บอชิเลต หรือทำแน่น D ในทิศทางนานกับระนาบของ benzene-1,4-dicarboxylate และ (ข) แสดงการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างออร์บิทัล  $\sigma_{c-c}$  และ  $\sigma^*_{c-o}$  ของ benzene-1,4-dicarboxylate กับ ออร์บิทัล  $\sigma_u$  ของไฮโดรเจน



รูปที่ 10 (ก) แสดงทิศทางของออร์บิทัล  $\sigma_g$  (ข) และ (ค) แสดงออร์บิทัล  $\sigma_u^*$  ของไฮโดรเจนที่เคลื่อนที่เข้าหา คาร์บอนของคาร์บอนออกซิเลตในทิศนานากับระนาบโมเลกุล



รูปที่ 11 (ก) แสดงการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงานของการดูดซับไฮโดรเจน 1 โมเลกุลที่ carbons ของกลุ่ม carbonyl ชิเลตหรือตำแหน่ง D ในทิศทางนานากับระนาบของ benzene-1,4-dicarboxylate (ข) แสดงการแลกเปลี่ยน อิเล็กตรอนระหว่างออร์บิทัล  $\pi_{c-c}$  และ  $\pi_{c-o}^*$  กับออร์บิทัล  $\sigma_u^*$  ของไฮโดรเจน กับ (ค) แสดงการแลกเปลี่ยน อิเล็กตรอนระหว่างกับออร์บิทัล  $\pi_{c-o}$  และ  $\pi_{c-o}^*$  กับออร์บิทัล  $\sigma_u^*$  ของไฮโดรเจน