

เจริญศักดิ์ เลางาม : การจำลองพลวัตโมเลกุลควอนตัมกับไอออนไฮโดรเนียมและไอออนทริฟเลตในสารละลายน้ำ (QUANTUM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS ON HYDRONIUM AND TRIFLATE IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร.กฤษณะ ศาคริก, 165 หน้า.

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและพลวัตของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน โดยใช้แบบจำลองเป็นกลุ่มโมเลกุลไอออนไฮโดรเนียมและไอออนทริฟเลตในสารละลายน้ำและระเบียบวิธีทางทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์สถิติ ผลการคำนวณ โครงสร้างพลังงาน และอินฟราเรดสเปกตรัม (IR spectra) ของกลุ่มโมเลกุลไฮโดรเนียมในสารละลายน้ำ (protonated water clusters) โดยวิธี Density Functional Theory (DFT) ที่ระดับ B3LYP/TZVP แสดงว่า threshold asymmetric O-H stretching frequency (ν^{OH^*}) สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนในสารประกอบซุนเดล (Zundel complex, H_5O_2^+) ในสถานะแก๊สและสารละลายน้ำ มีค่าเท่ากับ 1984 และ 1881 cm^{-1} ตามลำดับ ในขณะที่ Born-Oppenheimer Molecular Dynamic (BOMD) simulations ที่ 350 K ($\nu_{\text{A}}^{\text{OH}^*, \text{MD}}$) มีค่าเท่ากับ 1917 และ 1736 cm^{-1} ในสถานะแก๊สและสารละลายตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าค่าที่ทำนายด้วยวิธี DFT เล็กน้อย นอกจาก BOMD simulations จะแสดง asymmetric O-H stretching band ที่ความถี่ต่ำ ($\nu_{\text{A}}^{\text{OH}, \text{MD}}$) แล้ว ยังแสดงที่ความถี่สูงขึ้นไปในช่วง 1650 ถึง 2592 cm^{-1} ($\nu_{\text{B}}^{\text{OH}, \text{MD}}$) ด้วย ซึ่งความถี่ทั้งสองสอดคล้องกับรูปแบบการสั่นของ O-H แบบอสมมาตรสองรูปแบบ กล่าวคือความถี่ต่ำสอดคล้องกับรูปแบบการสั่นกลับไปกลับมาของโปรตอนตรงกึ่งกลางของพันธะไฮโดรเจนที่เรียกว่า oscillatory shuttling ซึ่งในกรณีศึกษาที่สอดคล้องกับสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบใช้โปรตอนร่วมกัน (shared-proton structure, $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$) ส่วนแถบที่มีความถี่สูงกว่าสอดคล้องกับรูปแบบการสั่นที่โปรตอนมีจุดศูนย์กลางการสั่นเคลื่อนไปยังออกซิเจนอะตอมข้างใดข้างหนึ่ง เรียกการสั่นเช่นนี้ว่า structural diffusion โดยพันธะไฮโดรเจนมีโครงสร้างแบบประชิดกัน (contact structure, $\text{O}-\text{H}^+\cdots\text{O}$) ทั้งนี้ได้คำนวณพลังงานการสั่นสำหรับการเปลี่ยนแปลงจากการสั่นแบบ oscillatory shuttling ไปเป็นการสั่นแบบ structural diffusion ($\Delta\nu_{\text{BA}}^{\text{OH}, \text{MD}}$) โดยประมาณเท่ากับค่าผลต่างของตำแหน่งของแถบความถี่ต่ำและตำแหน่งของแถบความถี่สูง ในกรณีของไอออนไฮโดรเนียมในสารละลายน้ำ ค่าผลต่างนี้มีค่าเท่ากับ 473 cm^{-1} หรือประมาณ 5.7 kJ/mol นอกจากนี้ อินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จาก BOMD simulations ที่ 350 K ยังสามารถทำนายประสิทธิภาพสูงสุดในการเปลี่ยนแปลงสถานะการสั่นของโปรตอนจาก oscillatory shuttling ไปเป็น structural diffusion ได้อีกด้วย

ผลการศึกษากลไกการถ่ายโอนโปรตอนในกลุ่มโมเลกุลทริฟเลตและน้ำ ($\text{CF}_3\text{SO}_3^- - \text{H}_3\text{O}^+ - n\text{H}_2\text{O}$) โดยใช้วิธีคำนวณเดียวกัน แสดงว่ากลไกการถ่ายโอนโปรตอนในกลุ่มโมเลกุลทริฟเลตในสารละลายน้ำเป็นไปได้สองรูปแบบ ได้แก่การถ่ายโอนโปรตอนผ่านหมู่ซัลโฟเนต ($-\text{SO}_3^-$) โดยมีการให้และรับโปรตอนที่ออกซิเจนอะตอมของหมู่ซัลโฟเนต เรียกกลไกแบบนี้ว่ากลไกการถ่ายโอนแบบพาส-ทรู (pass-through mechanism) ในขณะที่แบบที่สองโปรตอนถ่ายโอนผ่านพันธะไฮโดรเจน ($\text{O}\dots\text{H}^+\dots\text{O}$) ในสารประกอบซุนเดลที่อยู่ในบริเวณใกล้เคียงโดยไม่มีการให้หรือรับโปรตอนที่หมู่ $-\text{SO}_3^-$ เรียกว่ากลไกแบบพาส-บาย (pass-by mechanism) จากการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธี DFT ทั้งในสถานะแก๊สและสารละลาย พบว่า ν^{OH^*} มีค่าอยู่ในช่วง 1921 ถึง 2239 cm^{-1} ในขณะที่ BOMD simulations ที่ 350 K แสดงค่า $\nu_{\text{A}}^{\text{OH}^*, \text{MD}}$ อยู่ในช่วง 1736 ถึง 1917 cm^{-1} เมื่อเปรียบเทียบผลการศึกษาที่ได้จากระบบทริฟเลตในสารละลายน้ำกับระบบไฮโดรเนียมในสารละลายน้ำพบว่าหมู่ $-\text{SO}_3^-$ มีบทบาทสำคัญในการสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนคือ สามารถทำให้ $\Delta\nu_{\text{BA}}^{\text{OH}, \text{MD}}$ ในสารประกอบซุนเดลลดลง ส่งผลให้มีโปรตอนมีศักยภาพการเคลื่อนที่แบบ structural diffusion มากขึ้น สรุปได้ว่า หมู่ $-\text{SO}_3^-$ ในกลุ่มโมเลกุลทริฟเลตในสารละลายน้ำทำหน้าที่เป็นตำแหน่งที่ไวต่อปฏิกิริยา (active binding site) โดยสามารถสร้างสถานะที่เหมาะสมทั้งเชิงโครงสร้าง พลังงานและพลวัตเพื่อส่งเสริมให้ประสิทธิภาพการส่งผ่านโปรตอนในสารละลายน้ำดีขึ้น

สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

CHAROENSAK LAO-NGAM : QUANTUM MOLECULAR DYNAMICS
SIMULATIONS ON HYDRONIUM AND TRIFLATE IONS IN AQUEOUS
SOLUTIONS. THESIS ADVISOR : PROF. KRITSANA SAGARIK,
Ph.D. 165 PP.

PROTON TRANSFER REACTIONS/ PROTONATED WATER CLUSTERS/
NAFION[®]/ TRIFLATE ION/ BOMD SIMULATIONS/ VIBRATIONAL SPECTRA

Proton transfer reactions and dynamics were theoretically studied using the protonated water clusters and the hydrogen-bond (H-bond) complexes formed from CF_3SO_3^- , H_3O^+ and $n\text{H}_2\text{O}$, $n = 1 - 4$, as model systems. For the protonated water clusters, Density Functional Theory (DFT) method at the B3LYP/TZVP level revealed the threshold asymmetric O-H stretching frequencies (ν^{OH^*}) for the proton transfer in the Zundel complex (H_5O_2^+) in the gas phase and continuum aqueous solution at 1984 and 1881 cm^{-1} , respectively. Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations at 350 K suggested lower threshold frequencies ($\nu_{\text{A}}^{\text{OH}^*, \text{MD}} = 1917$ and 1736 cm^{-1} , respectively), with two characteristic $\nu^{\text{OH}, \text{MD}}$ being the IR spectral signatures of the transferring protons. The low-frequency band ($\nu_{\text{A}}^{\text{OH}, \text{MD}}$) could be associated with the “oscillatory shuttling motion” and the high-frequency band ($\nu_{\text{B}}^{\text{OH}, \text{MD}}$) with the “structural diffusion motion”. These can be regarded as the spectroscopic evidences of the formations of the shared-proton ($\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$) and $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ contact ($\text{O}-\text{H}^+\cdots\text{O}$) structures, respectively. The vibrational energy for the interconversion between the two dynamic states ($\Delta\nu_{\text{BA}}^{\text{OH}, \text{MD}}$) can be approximated

from the difference between $\nu_B^{\text{OH, MD}}$ and $\nu_A^{\text{OH, MD}}$; for the protonated water clusters,

$$\Delta\nu_{\text{BA}}^{\text{OH, MD}} = 473 \text{ cm}^{-1} \text{ or } 5.7 \text{ kJ/mol.}$$

For proton transfer reactions in the $\text{CF}_3\text{SO}_3^- - \text{H}_3\text{O}^+ - n\text{H}_2\text{O}$ complexes, $n = 1 - 4$, the equilibrium structures obtained from DFT calculations suggested at least two structural diffusion pathways at the $-\text{SO}_3^-$ group namely, the “pass-through” and “pass-by” mechanisms. The former involves the protonation and deprotonation at the $-\text{SO}_3^-$ group, whereas the latter the proton transfer in the adjacent Zundel complex. Analyses of ν^{OH} of the H-bond protons showed $\nu^{\text{OH*}}$ in the range of 1921 to 2239 cm^{-1} . BOMD simulations at 350 K anticipated slightly lower threshold frequencies ($\nu_A^{\text{OH*, MD}}$), with $\nu_A^{\text{OH, MD}}$ and $\nu_B^{\text{OH, MD}}$ being the spectral signatures of proton transfer in the H-bond complexes. Comparison of the results on the $\text{CF}_3\text{SO}_3^- - \text{H}_3\text{O}^+ - n\text{H}_2\text{O}$ complexes, $n = 1 - 4$, with the protonated water clusters indicated that the $-\text{SO}_3^-$ group facilitates proton transfer by reducing $\Delta\nu_{\text{BA}}^{\text{OH, MD}}$, resulting in a higher population of the H-bonds with the structural diffusion motion. One could therefore conclude that the $-\text{SO}_3^-$ group acts as active binding site, which provides appropriate structural, energetic and dynamic conditions for effective structural diffusion processes.

School of Chemistry

Student's Signature_____

Academic Year 2011

Advisor's Signature_____