

เสริมศิริ ไชยวงศ์วัฒน์ : การศึกษากลุ่มโมเลกุลในสารละลายโดยวิธีทางทฤษฎี: กรดเบนโซอิกและฟีนอลในสารละลายเบนซีน (THEORETICAL STUDIES OF MOLECULAR CLUSTERS IN SOLUTIONS: BENZOIC ACID AND PHENOL IN BENZENE SOLUTIONS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. กฤษณะ ศาคริก, 143 หน้า.

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้ศึกษาผลของความสัมพันธ์ระหว่างพันธะไฮโดรเจน (H-bond) และอันตรกิริยา $\pi-\pi$ ต่อโครงสร้างและเสถียรภาพของกลุ่มโมเลกุลตัวถูกละลายในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ โดยใช้แบบจำลองเป็นกลุ่มโมเลกุลกรดเบนโซอิกและกลุ่มโมเลกุลฟีนอลในสารละลายเบนซีน และวิธีทางทฤษฎี การจำลองโมเลกุลพลวัต (Molecular Dynamics (MD) Simulations) ของกรดเบนโซอิก ไคเมอร์และสารประกอบที่เกิดจากการรวมตัวของกรดเบนโซอิกและน้ำ (BA-H₂O) แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายและอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายกับตัวทำละลายในระบบโมเลกุลนี้ค่อนข้างอ่อน และชั้นซอลเวชันรอบกลุ่มโมเลกุลตัวถูกละลายไม่แข็งแรง และสามารถเคลื่อนไหวได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิห้อง ยิ่งไปกว่านั้น พลังงานความร้อนและลักษณะโครงสร้างชั้นซอลเวชันมีบทบาทสำคัญอย่างมากในการกำหนดโครงสร้างและเสถียรภาพของกลุ่มโมเลกุลกรดเบนโซอิก ผลการการจำลองโมเลกุลพลวัตแสดงว่า สารประกอบกรดเบนโซอิกกับน้ำที่ไม่เสถียรในสถานะแก๊สกลับมีช่วงชีวิตยาวในสารละลายเบนซีน เนื่องจากโครงสร้างและอันตรกิริยาที่อ่อนและสลับซับซ้อน ทั้งที่เป็นอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายและระหว่างตัวทำละลายกับตัวทำละลาย ซึ่งในกรณีนี้ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่างพันธะ C-H... π , O-H... π และ $\pi-\pi$ ส่งผลต่อโครงสร้างและเสถียรภาพของกลุ่มโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจน

ผลการจำลองโมเลกุลพลวัตพบการแลกเปลี่ยนพันธะไฮโดรเจนสองชนิดในสารประกอบกรดเบนโซอิกกับน้ำ ได้แก่การแลกเปลี่ยนพันธะไฮโดรเจนชนิดที่ตัวให้โปรตอนยังคงอยู่ในโมเลกุลเดิม และการแลกเปลี่ยนพันธะไฮโดรเจนชนิดที่ตัวให้โปรตอนเปลี่ยนเป็นตัวรับโปรตอน ซึ่งการแลกเปลี่ยนพันธะไฮโดรเจนทั้งสองชนิด สังเกตได้ก็ต่อเมื่อนำพฤติกรรมเชิงพลวัตของตัวทำละลายมาพิจารณาในแบบจำลองเท่านั้น ทั้งนี้ การแลกเปลี่ยนพันธะไฮโดรเจนดังกล่าว ไม่สามารถตรวจสอบได้จากคำนวณโดยวิธีกลศาสตร์โมเลกุล หรือวิธีการหาโครงสร้างที่เหมาะสมโดยวิธีแอบอินิซิโอ (*ab initio*)

สำหรับกลุ่มโมเลกุลฟีนอลแบบจำลองเทสพาร์ทิเคิล (Test particle model; T-model) และการจำลองโมเลกุลพลวัตแสดงว่ามีโมเลกุลเบนซีนอย่างน้อยสามโมเลกุลที่กลุ่ม O-H และโมเลกุลฟีนอลสามารถเป็นได้ทั้งตัวให้โปรตอนและตัวรับโปรตอน ภูมิภาคพลังงานศักย์เฉลี่ยสุทธิและภูมิภาคพลังงานศักย์เฉลี่ย ซึ่งคำนวณได้จากการจำลองโมเลกุลพลวัต แสดงขนาดและรูปร่างของ

พลังงานศักย์ที่มีค่าค่อนข้างสูง ทั้งนี้ ขนาดและรูปร่างของภูมิภาคพลังงานศักย์เฉลี่ยสุทธิ ถูกกำหนดโดยค่าอันตรกิริยาเฉลี่ยระหว่างตัวทำละลายกับตัวทำละลาย การที่ภูมิภาคพลังงานศักย์เฉลี่ยสุทธิของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายที่กลุ่ม O-H มีค่าสูง แสดงต่อไปว่าโมเลกุลเบนซีนที่กลุ่ม O-H สามารถสร้างกรงตัวทำละลายจำกัดเฉพาะ (local solvent cage) ที่ค่อนข้างแข็งแรงรอบตัวถูกละลาย

แผนภาพการแลกเปลี่ยนพันธะไฮโดรเจนแสดงว่า โมเลกุลเบนซีนที่กลุ่ม O-H ของโมเลกุลฟีนอล สามารถแลกเปลี่ยนได้โดยการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสชนิดแอมพลิจูดใหญ่ (large amplitude nuclear motion) และกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายที่กลุ่ม O-H เป็นแบบการสับเปลี่ยนรวม (associative-interchange) ทั้งนี้ ช่วงชีวิตของสารประกอบโมเลกุลฟีนอลและเบนซีนที่ได้จากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับที่ได้จากการทดลอง 2D-IR เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ค่อนข้างอ่อนและการกระเพื่อมของพลังงานความร้อนที่ 298 เคลวิน พันธะไฮโดรเจนในกลุ่มโมเลกุลฟีนอลไคเมอร์ไม่เสถียรและแยกออกในระหว่างการจำลองโมเลกุลพลวัต ส่วนพันธะไฮโดรเจนแบบไซคลิกในกลุ่มโมเลกุลฟีนอลไคเมอร์เพียงเปิดออกบางส่วนเท่านั้นในสารละลายเบนซีน การที่พันธะไฮโดรเจน O-H...O ในกลุ่มโมเลกุลฟีนอลไคเมอร์ค่อนข้างเสถียร เนื่องจากโมเลกุลฟีนอลทั้งสามอยู่ใกล้ชิดกัน จึงเป็นการยากที่โมเลกุลเบนซีนจะแทรกเข้าไปได้ ซึ่งต่างจากกรณีของโมเลกุลฟีนอลไคเมอร์ จึงสรุปได้ว่าการแข่งขันกันระหว่างอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายและอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายกับตัวทำละลายดังกล่าว สามารถศึกษาได้ก็ต่อเมื่อมีโมเลกุลตัวทำละลายอยู่ในแบบจำลองเท่านั้น

SERMSIRI CHAIWONGWATTANA : THEORETICAL STUDIES OF
MOLECULAR CLUSTERS IN SOLUTIONS: BENZOIC ACID AND
PHENOL IN BENZENE SOLUTIONS. THESIS ADVISOR : PROF.
KRITSANA SAGARIK, Ph.D. 143 PP.

BENZOIC ACID DIMER/PHENOL CLUSTERS/BENZENE SOLUTIONS/T-
MODEL/ MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

The interplay between H-bond and π - π interactions in non-aqueous environment was theoretically studied using clusters of benzoic acid (BA) and phenol (PhOH) in benzene (Benz) solutions as model systems. MD simulations on (BA)₂ and the BA-H₂O m : n complexes, m and n = 1 - 2, showed that, since the solute-solvent and solvent-solvent interactions are moderate in the BA systems, the solvation shells around the solute clusters are weak and mobile, especially at room temperature. This allows the thermal energy and the structure of the solvation shells to play important roles in determining the structures and stability of the BA clusters. It was also illustrated that, due to the solvent effects, some microhydrates not particularly associated in the gas phase appeared with long lifetime in the course of MD simulations.

The MD results showed two types of the H-bond exchange in the BA systems namely, the mutual and non-mutual ones. Both H-bond exchanges were detected since the dynamic behaviors were taken into account in the present theoretical model. For the PhOH systems, (PhOH)_n, n = 1 - 3, based on the T-model potentials, MD simulations showed at least three Benz molecules solvate at the O-H group, and

PhOH could act both as proton donor and acceptor towards Benz molecules. The average potential energy landscapes and cross section plots obtained from MD simulations indicated that the size and shape of the average potential energy wells are determined nearly exclusively by the average solvent-solvent interactions. Since the average potential energy barriers to solvent exchanges at the O-H group are quite high, Benz molecules at the O-H group could form part of quite strong local solvent cage.

Investigation on the H-bond exchange diagrams revealed that, Benz molecules at the O-H group of PhOH could exchange through large-amplitude nuclear motions and the solvent exchanges seem to favor the associative-interchange scheme. The lifetimes of the PhOH-Benz complex were approximated and in reasonable agreement with 2D-IR vibrational echo experiment. It appeared that, due to weak interaction and the thermal energy fluctuation at 298 K, the O-H...O H-bond in $(\text{PhOH})_2$ was disrupted in MD simulations, whereas cyclic H-bonds in $(\text{PhOH})_3$ were only opened in $[(\text{PhOH})_3]_{\text{Benz}}$; the O-H...O H-bonds in $(\text{PhOH})_3$ are quite well protected by the three PhOH molecules, therefore not easily accessible by Benz molecules as in the case of $(\text{PhOH})_2$. This suggested that, the competition between solute-solute and solute-solvent interactions could be studied only when explicit solvent molecules are taken into account in the model calculations.

School of Chemistry

Academic Year 2008

Student's Signature_____

Advisor's Signature_____