

จิตติมา ทิสสุวรรณ : พลวัตและกลไกปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนในวัสดุแอโรแมติก  
เฮเทอโรไซคลิกเจือกับกรดฟอสฟอริก (DYNAMICS AND MECHANISMS OF  
PROTON TRANSFER IN AROMATIC HETEROCYCLIC MATERIALS DOPED  
WITH PHOSPHORIC ACID) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.กฤษณะ ศาคริก,  
115 หน้า

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้ศึกษาพลวัตและกลไกปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนและถ่ายโอนโปรตอนในระบบอิมิดาโซล (imidazole, Im) เจือกรดฟอสฟอริก (doped phosphoric acid,  $H_3PO_4$ ) โดยวิธีทางเคมีควอนตัมที่ระดับ B3LYP/TZVP และวิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) simulations) การศึกษาเชิงทฤษฎีเริ่มด้วยการเลือกแบบจำลองการละลายล่วงหน้า (presolvation model) ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัว (proton dissociation) และการถ่ายโอนโปรตอน (proton transfer) โดยใช้โครงสร้างพันธะไฮโดรเจนแบบ “ฝังตื้น” (embedded structure) และแบบ “ปลายทาง” (terminal structure) ของระบบ  $H^+(H_3PO_4)(Im)_n$  ( $n = 1-4$ ) เป็นตัวแทนตามลำดับ การคำนวณด้วยวิธี B3LYP/TZVP ยืนยันว่าเงื่อนไขการมีโปรตอนส่วนเกิน (excess proton condition) มีความจำเป็นในการสนับสนุนให้เกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยสารเชิงซ้อนระหว่างกลาง (intermediate complex) เกิดได้ดีในสถานะแวดล้อมไดอิเล็กทริกเฉพาะที่ต่ำ (low local-dielectric environment) ในทางตรงข้ามสถานะไดอิเล็กทริกเฉพาะที่สูงมีส่วนสำคัญในการทำให้ประจุบวกในพันธะไฮโดรเจนมีเสถียรภาพมากขึ้น และช่วยป้องกันมิให้โปรตอนเคลื่อนที่กลับไปยังโมเลกุลอิมิดาโซลเดิม ผลการคำนวณเชิงสถิต (static results) แสดงว่าโครงสร้างพันธะไฮโดรเจนแบบฝังตื้นที่มี  $n = 2$  เป็นสารเชิงซ้อนระหว่างกลางที่เล็กที่สุดสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัว ในขณะที่โครงสร้างพันธะไฮโดรเจนแบบปลายทางที่มี  $n = 3$  มีประสิทธิภาพการถ่ายโอนโปรตอนในโซ่โมเลกุลอิมิดาโซลสูงสุด ผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ ยืนยันผลการคำนวณเชิงสถิตและเสนอต่อไปว่าการกระเพื่อม (fluctuation) ของความยาวโซ่พันธะไฮโดรเจน และการกระเพื่อมของสถานะแวดล้อมไดอิเล็กทริกเฉพาะที่ต้องนำมาพิจารณา โดยเป็นส่วนหนึ่งของกลไกปฏิกิริยาการแตกตัวและถ่ายโอนโปรตอน ผลการวิเคราะห์ความเปลี่ยนแปลงมุมของการบิด (torsional angle) ในโซ่พันธะไฮโดรเจนแสดงลักษณะเฉพาะของการจัดเรียงตัวที่เรียกว่า “การเคลื่อนที่หมุนแบบเกลียว” (helical rotational motion) ซึ่งขับเคลื่อนโปรตอนให้ออกห่างจากสารเจือกรดฟอสฟอริก ผลการศึกษาทางทฤษฎียังแสดงในรายละเอียดเป็นครั้งแรก ถึงพื้นฐานการมีปฏิกิริยาต่อกันและกัน

ของการเคลื่อนที่หลัก ซึ่งมีส่วนสำคัญในการกำหนดพลวัตและกลไกปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนและถ่ายโอนโปรตอนในระบบอิมิดาโซลเจือกรดฟอสฟอริก



สาขาวิชาเคมี  
ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อนักศึกษา Jithima Thisuwan  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา R. S. S. S.

JITTIMA THISUWAN : DYNAMICS AND MECHANISMS OF PROTON  
TRANSFER IN AROMATIC HETEROCYCLIC MATERIALS DOPED  
WITH PHOSPHORIC ACID. THESIS ADVISOR : PROF. KRITSANA  
SAGARIK, Ph.D. 115 PP.

LINEAR H-BOND/IMIDAZOLE/PHOSPHORIC ACID/PROTON DISSOCIATION  
AND TRANSFER/BOMD SIMULATIONS/VIBRATIONAL SPECTRA

In this thesis, the dynamics and mechanisms of proton exchange and transfer in a phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) doped imidazole (Im) system were studied using a quantum chemical method at the B3LYP/TZVP level and Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) simulations. The theoretical studies began with selecting the appropriate presolvation models for proton dissociation and transfer, which were represented by embedded and terminal hydrogen bond (H-bond) structures of  $\text{H}^+(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{Im})_n$  ( $n = 1-4$ ), respectively. B3LYP/TZVP calculations confirmed that an excess proton condition is required to promote proton exchange, and the intermediate complexes are preferentially formed in a low local-dielectric environment. In contrast, a high local-dielectric environment is required to stabilize the positive charge and prevent the proton from returning to the original Im molecule. The static results also revealed that the embedded structure with  $n = 2$  represents the smallest, most active intermediate complex for proton dissociation, whereas the terminal structure with  $n = 3$  favors proton transfer in the Im H-bond chain. BOMD simulations confirmed the static results and further suggested that the fluctuations of the H-bond chain lengths and the local-dielectric environment must be included in the proton dissociation and transfer

mechanisms. Analyses of the time evolutions of torsional angles in the Im H-bond chain showed characteristic solvent structure reorganization, regarded as helical-rotational motion, which drives the proton away from the  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dopant. The current theoretical results showed in detail for the first time the interplay among the “key molecular motions” that fundamentally underlie the dynamics and mechanisms of proton exchange in the  $\text{H}_3\text{PO}_4$  doped Im H-bond system.



School of Chemistry

Academic Year 2015

Student's Signature Jittima Thirawan

Advisor's Signature H. S. Paul