

มยุรี พลเยี่ยม : ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่หมู่ฟังก์ชันกรดทริฟลิกของเนฟลอน (PROTON TRANSFER REACTIONS AT TRIFLIC ACID FUNCTIONAL GROUP OF NAFION®) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.กฤษณะ ศาคริก, 177 หน้า.

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้ศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่หมู่ฟังก์ชันกรดซัลโฟนิก ( $-SO_3H$ ) ของเนฟลอน (Nafion®) โดยวิธีทางทฤษฎี โดยใช้สารเชิงซ้อนที่เกิดจากกรดทริฟลิก (triflic acid) ไฮออนไฮโดรเนียม ( $H_3O^+$ ) และน้ำ ( $H_2O$ ) เป็นแบบจำลอง การศึกษาเริ่มจากการคำนวณสารตั้งต้น (precursor) และสถานะการเปลี่ยน (transition state) ที่ระดับการไฮเดรตต่ำ โดยใช้วิธีเทสพาร์ทิเคิล (T-Model) จากนั้นนำสารตั้งต้นและสถานะการเปลี่ยนที่คำนวณได้ไปเป็นโครงสร้างเริ่มต้นในการจำลอง BOMD (Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations) ที่อุณหภูมิ 298 K และ 350 K และนำข้อมูลเชิงพลวัตที่คำนวณได้ไปวิเคราะห์เพื่อจัดกลุ่ม ตลอดจนศึกษาปฏิกิริยามูลฐาน (elementary reactions) ของการถ่ายโอนโปรตอน ผลการคำนวณโดยวิธี density functional theory (DFT) แสดงวิถีการเกิดปฏิกิริยา (reaction pathway) ที่เป็นไปได้อย่างน้อยสองแบบ ได้แก่ การถ่ายโอนโปรตอนผ่านหมู่ฟังก์ชัน  $-SO_3H$  ซึ่งมีการให้หรือรับโปรตอนที่อะตอมออกซิเจนของ  $-SO_3H$  เรียกว่ากลไกการถ่ายโอนพาส-ทรู (pass-through mechanism) ในขณะที่แบบที่สอง โปรตอนถ่ายโอนผ่านพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบซุนเดิล (Zundel complex,  $H_5O_2^+$ ) ที่อยู่ในบริเวณใกล้เคียง เรียกว่ากลไกการถ่ายโอนพาส-บาย (pass-by mechanism)

การจำลอง BOMD ที่ 298 K แสดงว่า ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่หมู่ฟังก์ชัน  $-SO_3H$  มีลักษณะไม่พร้อมเพรียงกัน (not concerted) เนื่องจากมีการกระเพื่อมของพลังงานความร้อน (thermal energy fluctuation) และมีสมมูลแบบพลวัตเสมือน (quasi-dynamics) เข้ามาเกี่ยวข้อง ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา ผลการคำนวณแสดงด้วยว่าหมู่ฟังก์ชัน  $-SO_3H$  ทำหน้าที่เป็นตัวกลาง สนับสนุนให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนทั้งทางตรงและทางอ้อม โดยทำให้เกิดความบกพร่องโปรตอน (proton defect) และสถานะเปลี่ยน (transition state) ได้แก่  $-SO_3^-$  และ  $-SO_3H_2^+$  ผลการวิเคราะห์ asymmetric O-H stretching frequencies ( $\nu^{OH}$ ) ของโปรตอนในพันธะไฮโดรเจนโดยวิธี DFT แสดงความถี่ขีดเริ่มเปลี่ยน (threshold asymmetric O-H stretching frequency,  $\nu^{OH*}$ ) ในช่วง  $1700 - 2200 \text{ cm}^{-1}$  ขณะที่การจำลอง BOMD ที่ 350 K ให้ความถี่ขีดเริ่มเปลี่ยนต่ำกว่าเล็กน้อย โดยแสดง asymmetric O-H stretching ที่สองความถี่ ( $\nu_A^{OH,MD}$  และ  $\nu_B^{OH,MD}$ ) ซึ่งเป็นลักษณะพิเศษของสารเชิงซ้อนพันธะไฮโดรเจนที่สามารถถ่ายโอนโปรตอนได้ โดยความถี่ที่ต่ำกว่า ( $\nu_A^{OH,MD}$ ) สอดคล้องกับรูปแบบการสั่นกลับไปกลับมาของโปรตอนตรงกึ่งกลางพันธะไฮโดรเจน (oscillatory shuttling)

ในขณะที่ความถี่ที่สูงกว่า ( $v_B^{\text{OH,MD}}$ ) เกิดจากการสั่นที่โปรตอนมีจุดศูนย์กลางการสั่นเคลื่อนไปยังอะตอมออกซิเจนข้างใดข้างหนึ่งเล็กน้อย (structural diffusion) การเปรียบเทียบผลที่ได้จากวิธีการจำลอง BOMD นี้ กับกรณีกลุ่มโมเลกุลไฮโดรเนียมในสารละลายน้ำ (protonated water clusters) แสดงว่า  $-\text{SO}_3\text{H}$  ทำให้เกิดการลดพลังงานการสั่นสำหรับการเปลี่ยนไปมาระหว่างสถานะพลวัตทั้งสอง ( $\Delta v_{\text{BA}}^{\text{OH,MD}}$ ) ส่งผลให้เกิดการเพิ่มจำนวนพันธะไฮโดรเจนที่มีแนวโน้มเกิดการถ่ายโอนโปรตอน ดังนั้นสรุปว่า หมู่ฟังก์ชัน  $-\text{SO}_3\text{H}$  ของแอนฟิออน ทำหน้าที่สร้างสถานะที่เหมาะสม ทั้งด้านโครงสร้าง พลังงานและพลวัต เพื่อให้กระบวนการถ่ายโอนโปรตอนมีประสิทธิภาพสูงสุด ผลการวิจัยยังแสดงวิธีการคำนวณแนวโน้มการถ่ายโอนโปรตอนในพันธะไฮโดรเจนเป็นครั้งแรก โดยใช้  $\Delta v_{\text{BA}}^{\text{OH,MD}}$  และได้เสนอพื้นฐานทางทฤษฎี ตลอดจนแนวทางในการทดลองเพื่อติดตามปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่มีประสิทธิภาพในสารละลายน้ำ



สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อนักศึกษา ชญ์ พลเยี่ยม  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ดร. พลเยี่ยม

MAYUREE PHONYIEM : PROTON TRANSFER REACTIONS AT  
TRIFLIC ACID FUNCTIONAL GROUP OF NAFION®. THESIS  
ADVISOR : PROF. KRITSANA SAGARIK, Ph.D. 177 PP.

PROTON TRANSFER REACTIONS/ NAFION®/ TRIFLIC ACID/ BOMD  
SIMULATIONS/ VIBRATIONAL SPECTRA

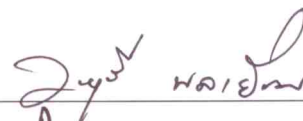
Proton transfer reactions at the sulfonic acid groups in Nafion® were theoretically studied using complexes formed from triflic acid ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ),  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , as model systems. The investigations began with searching for potential precursors and transition states at low hydration levels using the Test-particle model (T-Model), density functional theory (DFT) and *ab initio* calculations. They were employed as starting configurations in Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) simulations at 298 and 350 K, from which elementary reactions were analyzed and categorized. DFT calculations suggested at least two structural diffusion pathways at the  $-\text{SO}_3\text{H}$  group namely, the “pass-through” and “pass-by” mechanisms. The former involves the protonation and deprotonation at the  $-\text{SO}_3\text{H}$  group, whereas the latter the proton transfer in the adjacent Zundel complex. BOMD simulations at 298 K revealed that proton transfer reactions at  $-\text{SO}_3\text{H}$  are not concerted, due to the thermal energy fluctuation and the existence of various quasi-dynamic equilibria, and  $-\text{SO}_3\text{H}$  could directly and indirectly mediate proton transfer reactions through the formation of proton defects, as well as the  $-\text{SO}_3^-$  and  $-\text{SO}_3\text{H}_2^+$  transition states. Analyses of the asymmetric O-H stretching frequencies ( $\nu^{\text{OH}}$ ) of the hydrogen bond (H-bond) protons showed the threshold frequencies ( $\nu^{\text{OH}^*}$ ) of proton transfer in the

range of 1700 to 2200  $\text{cm}^{-1}$ . BOMD simulations at 350 K anticipated slightly lower threshold frequencies ( $\nu_{\text{A}}^{\text{OH}^*,\text{MD}}$ ), with two characteristic asymmetric O-H stretching frequencies ( $\nu_{\text{A}}^{\text{OH,MD}}$  and  $\nu_{\text{B}}^{\text{OH,MD}}$ ) being the spectral signatures of proton transfer in the H-bond complexes. The lower frequency ( $\nu_{\text{A}}^{\text{OH,MD}}$ ) is associated with the oscillatory shuttling motion and the higher frequency ( $\nu_{\text{B}}^{\text{OH,MD}}$ ) the structural diffusion motion. Comparison of the present results with BOMD simulations on protonated water clusters indicated that the  $-\text{SO}_3\text{H}$  group facilitates proton transfer by reducing the vibrational energy for the interconversion between the two dynamic states ( $\Delta\nu_{\text{BA}}^{\text{OH,MD}}$ ), resulting in a higher population of the H-bonds with the structural diffusion motion. One could therefore conclude that the  $-\text{SO}_3\text{H}$  groups in Nafion<sup>®</sup> act as active binding sites which provide appropriate structural, energetic and dynamic conditions for effective structural diffusion processes in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The present results suggested for the first time a possibility to discuss the tendency of proton transfer in H-bond using  $\Delta\nu_{\text{BA}}^{\text{OH,MD}}$  and provided theoretical bases and guidelines for the investigations of proton transfer reactions in theory and experiment.

School of Chemistry

Academic Year 2011

Student's Signature



Advisor's Signature

