

วรพงษ์ บัวเงิน : พลวัตของการถ่ายโอนโปรตอนในโซ่พันธะไฮโดรเจนอิมิดาโซล
(DYNAMICS OF PROTON TRANSFER IN IMIDAZOLE HYDROGEN-
BOND CHAINS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.กฤษณะ ศาคริก, 115 หน้า.

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้ศึกษาพลวัตและกลไกปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนในโซ่พันธะไฮโดรเจนอิมิดาโซล (imidazole, Im) โดยใช้โครงสร้างผลึกอิมิดาโซลหนึ่งหน่วยเซลล์เป็นแบบจำลองระบบ ($H^+(Im)_n$, $n = 2-4$) และการคำนวณ B3LYP/TZVP และการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer molecular dynamics, BOMD) เป็นแบบจำลองการคำนวณ ผลที่ได้จากการคำนวณ B3LYP/TZVP แสดงว่าโครงสร้างพันธะไฮโดรเจนเชิงเส้นเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนโปรตอนและ $H^+(Im)_2$ เป็นสารเชิงซ้อนระหว่างกลางคล้ายซุนเดลที่เล็กและว่องไวที่สุด (the smallest, most active Zundel-like intermediate complex) ซึ่งเกิดขึ้นในสถานะแวดล้อมไดอิเล็กทริกเฉพาะที่ต่ำ (low local-dielectric environment) เส้นโค้งพลังงานศักย์ (potential energy curves) สำหรับการเคลื่อนที่ของโปรตอนยืนยันสถานการณ์ ไอเกน-ซุนเดล-ไอเกน (Eigen-Zundel-Eigen scenario) ซึ่งประกอบด้วยสลายพันธะและการสร้างพันธะไฮโดรเจนในโซ่พันธะไฮโดรเจนอิมิดาโซลและเนื่องจากพลังงานขวางกั้นสำหรับการจัดเรียงตัวใหม่ (reorientation) ของโมเลกุลอิมิดาโซลมีค่าสูง การหมุนรอบแกนของวงแหวนอิมิดาโซลจึงไม่เป็นส่วนหนึ่งของกลไกการถ่ายโอนโปรตอน ผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล BOMD ในช่วงอุณหภูมิ 298 ถึง 500 K ยืนยันว่าการถ่ายโอนโปรตอนในโซ่พันธะไฮโดรเจนเป็นกระบวนการเฉพาะที่ โดยแสดงว่าพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับการเคลื่อนที่ของโปรตอนในสารเชิงซ้อน $H^+(Im)_2$ และ $H^+(Im)_4$ มีค่าใกล้เคียงกันและเปรียบเทียบได้กับค่าจากการทดลองและทางทฤษฎี ซึ่งโครงสร้างการถ่ายโอนโปรตอนและสเปกตรัมการสั่น (vibrational spectra) แสดงว่าในสถานะของแก๊สการสั่นในโดรเจน-ในโดรเจน (N-N vibration) โปรตอนที่กำลังถ่ายโอน (transferring proton) และการแกว่ง (librational motion) ในพันธะไฮโดรเจนที่มีประจุบวกจะพร้อมสัมพันธ์กัน (เชื่อมติดกัน) (synchronized (coherent)) ส่งผลให้กระบวนการแพร่เชิงโครงสร้าง (structural diffusion) มีประสิทธิภาพมากกว่าในสถานะของเหลว ผลของโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (1H NMR) ยืนยันผลการค้นพบนี้ และแสดงให้เห็นต่อไปว่า พลวัตของการถ่ายโอนโปรตอนในสถานะของแก๊สและของเหลวแตกต่างกันเพราะการแทรกสอดจากการสั่นและ

การแกว่งและการที่การสั่นแบบ oscillatory shuttling motion เพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูง ผลการศึกษาทางทฤษฎีนี้นำไปสู่ข้อสรุปว่าการถ่ายโอนโปรตอนในระบบอิมิดาไซลโดยพื้นฐานเป็นกระบวนการช่วงสั้นที่ไม่จำเป็นต้องมีการจัดเรียงตัวใหม่ของโมเลกุลอิมิดาไซลในโซ่พันธะไฮโดรเจน



WORAPONG BUANGERN : DYNAMICS OF PROTON TRANSFER IN
IMIDAZOLE HYDROGEN-BOND CHAINS. THESIS ADVISOR : PROF.
KRITSANA SAGARIK, Ph.D. 115 PP.

IMIDAZOLE/DFT METHOD/BOMD SIMULATIONS/PROTON-TRANSFER
MECHANISM/HYDROGEN BOND/VIBRATIONAL SPECTRA/NMR SPECTRA

The dynamics and mechanism of proton transfer in the imidazole (Im) hydrogen-bond (H-bond) chain were studied using a unit cell of the Im crystal structure ($H^+(Im)_n$, $n = 2-4$) as a model system and B3LYP/TZVP calculations and Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) simulations as model calculations. The B3LYP/TZVP results suggested that only linear H-bond structures are involved in proton transfer and $H^+(Im)_2$ is the smallest, most active Zundel-like intermediate complex, which is preferentially formed in a low local dielectric environment. The potential energy curves for proton displacement confirmed the Eigen-Zundel-Eigen scenario that consists of breaking and forming H-bonds in the Im H-bond chain, and because the energy barrier for the reorientation of Im molecule is high, the ring-flip process is ruled out from the proton transfer mechanism. The BOMD results over the temperature range of 298 to 500 K confirmed that proton transfer in the Im H-bond chain is a local process by showing that the activation energies for proton displacement in $H^+(Im)_2$ and $H^+(Im)_4$ are nearly the same and comparable to experimental and theoretical values. The proton transfer profiles and vibrational spectra suggested that in the solid state, the N-N vibration, transferring proton and librational motion in the protonated H-bond are synchronized (coherent), resulting in

more effective structural diffusion process than in the liquid state. The ^1H NMR results confirmed these findings and further revealed that the dynamics of proton transfer in the solid and liquid states are different due to the interferences of vibrational and librational motions and increases in the oscillatory shuttling motion at elevated temperatures. These theoretical results lead to the conclusion that proton transfer in the Im system is fundamentally a short-range process that does not necessarily require reorientation of Im molecule in the Im H-bond chain.



School of Chemistry

Academic Year 2016

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____