

ณัฐริกา อินทกุล : การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารอินเทอร์มีเดียตไอออนฟอสโฟเนียม (PH_4^+) ในสารละลายน้ำ โดยวิธีจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนวิธีไอเนียม - เอ็กซ์เอส (CHARACTERISTICS OF PHOSPHONIUM ION (PH_4^+) INTERMEDIATE IN AQUEOUS SOLUTION STUDIED BY MEANS OF ONIOM-XS MD SIMULATIONS)
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา, 78 หน้า.

คำสำคัญ : ฟอสโฟเนียม / พฤติกรรมทำลายโครงสร้าง/ พลวัตเชิงโมเลกุล/ วิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอส

เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลบนพื้นฐานวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอส (เรียกโดยย่อว่า การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอส) ได้ถูกนำมาประยุกต์เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงพลวัตของสารอินเทอร์มีเดียตไอออนฟอสโฟเนียม (PH_4^+) ในสารละลายน้ำ โดยเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลดังกล่าว ระบบถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน โดยส่วนที่ให้ความสำคัญมากที่สุด จะเป็นส่วนที่บรรจุไอออน PH_4^+ และโมเลกุลน้ำที่อยู่ล้อมรอบไอออน PH_4^+ ซึ่งอันตรกิริยาในส่วนนี้ถูกอธิบายโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม และส่วนที่เหลือของระบบถูกอธิบายบนพื้นฐานของกลศาสตร์โมเลกุล ในการศึกษา การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอสจะดำเนินการแยกกัน 2 ชุด โดยชุดที่ 1 จะใช้การคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมในระดับฮาร์รี-ฟ็อก (HF) และในชุดที่ 2 จะใช้การคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมในระดับ B3LYP โดยใช้เบซิสเซตชนิด def2-SVP ส่วนอันตรกิริยาที่เหลือของระบบจะถูกอธิบายโดยใช้ฟังก์ชันศักย์คู่ที่สร้างขึ้นใหม่ ผลที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอสที่ใช้การคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมโดยวิธี HF พบว่า พันธะไฮโดรเจนระหว่างไอออน PH_4^+ กับน้ำที่อยู่รอบ ๆ ไม่แข็งแรงมากนักเมื่อเทียบกับพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำด้วยกันเอง ส่งผลให้ไอออน PH_4^+ ไม่สามารถเหนี่ยวนำน้ำที่อยู่รอบ ๆ ซึ่งมีจำนวนในแต่ละช่วงเวลาตั้งแต่สามถึงสิบเอ็ดโมเลกุลให้มาเกิดโครงสร้างซอลเวชันที่ชัดเจน นอกจากนี้ สมบัติเชิงพลวัตชี้ให้เห็นว่า น้ำที่อยู่รอบ ๆ ไอออน PH_4^+ มีการเคลื่อนที่ที่คล่องตัวมากกว่าน้ำที่อยู่ห่างออกไปจากไอออน PH_4^+ (น้ำที่เกาะกลุ่มกันโดยพันธะไฮโดรเจน) ลักษณะดังกล่าว สอดคล้องกับพฤติกรรมการทำลายโครงสร้าง (Structure-breaking) ของไอออน PH_4^+ ในสารละลายน้ำ ส่วนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอสที่ใช้การคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมโดยวิธี B3LYP นั้น พบว่า โปรตอนของไอออน PH_4^+ ย้ายไปเกาะกับโมเลกุลน้ำที่อยู่ใกล้ เกิดเป็นสารประกอบ PH_3 และ H_3O^+ ในสารละลายน้ำ ผลลัพธ์ที่ได้ดังกล่าว

แสดงให้เห็นว่า การคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมโดยวิธี B3LYP ไม่สามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของ
สารอินเทอร์มีเดียตไอออน PH_4^+ ในสารละลายน้ำ

สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2567

ลายมือชื่อนักศึกษา

นันทิมา ชื่นมงคล

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

Dr. [Signature]

NUTTHIKA INTHAKUL : CHARACTERISTICS OF PHOSPHONIUM ION (PH_4^+)
INTERMEDIATE IN AQUEOUS SOLUTION STUDIED BY MEANS OF ONIOM-XS MD
SIMULATIONS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ANAN TONGRAAR, Ph.D. 78 PP.

Keywords: PH_4^+ / Structure-breaker/ Molecular Dynamics, ONIOM-XS MD

A more sophisticated QM/MM MD technique based on the ONIOM-XS method, called briefly ONIOM-XS MD, has been applied for studying the hydration structure and dynamics of Phosphonium ion (PH_4^+) intermediate in aqueous solution. Based on the ONIOM-XS MD technique, the system is composed of a “high-level” QM region, *i.e.*, a sphere which contains the ion and its surrounding water molecules, and the remaining “low-level” MM bulk waters. In this work, two ONIOM-XS MD simulations using different QM methods for the treatment of QM region, namely HF and B3LYP, have been separately performed for obtaining the detailed knowledge of this system. For the first ONIOM-XS MD simulation, all interactions within the QM region were treated at the HF level of accuracy using a def2-SVP basis set, whereas the interactions within the MM and between the QM and MM regions were described by newly developed pair potentials. Based on the HF method, the ONIOM-XS MD simulation results clearly reveal a flexible PH_4^+ solvation, consisting of various numbers of nearest-neighbor water molecules, ranging from 3 to 11. In this respect, water molecules surrounding the ion are rather labile, and are weakly hydrogen-bonded (HB) to the ion, *i.e.*, when compared to the water-water HBs in the bulk. This phenomenon corresponds to the “structure-breaking” ability of PH_4^+ in aqueous solution. For the second ONIOM-XS MD simulation, in which all interactions within the QM region were described by means of B3LYP calculations using the def2-SVP basis set, it was observed that one proton of PH_4^+ has transferred to solvent, leading to the formation of PH_3 and H_3O^+ species. This implies that the B3LYP method is not

applicable for describing the behaviors of PH_4^+ intermediate in aqueous solution.

School of Chemistry

Academic Year 2024

Student's Signature 

Advisor's Signature 