

การศึกษาอิทธิพลของสารประกอบวงแหวนขนาดใหญ่ที่มีต่อโครงสร้างซอลเวชัน
ของสารผสมน้ำกับเมธานอลโดยวิธีมอนติ คาร์โล



นางสาว บุษกรณ์ ผ่องใส

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2537

ISBN 974-583-933-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

117211514

STUDY OF THE INFLUENCE OF MACROCYCLIC COMPOUND ON
THE SOLVATION STRUCTURE OF WATER AND METHANOL
MIXTURE BY MONTE CARLO METHOD

MISS BUSSAKORN PONGSAI

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1994

ISBN 974-583-933-7

Thesis Title Study of the Influence of Macrocyclic Compound on the Solvation
Structure of Water and Methanol Mixture by Monte Carlo Method
By Miss Bussakorn Pongsai
Department Chemistry
Thesis Advisor Associate Professor Dr.Supot Hannongbua, Ph.D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment
of the Requirement for the Master's Degree.

Thavorn Vajrabhaya
..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Salag Dhabananda
..... Chairman
(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)

S. Hannongbua
..... Thesis Advisor
(Associate Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

Sirirat Kokpol
..... Member
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

Jumras Limtrakul
..... Member
(Associate Professor Jumras Limtrakul, Ph.D.)



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

บุษกรณ์ ผ่องใส : การศึกษาอิทธิพลของสารประกอบวงแหวนขนาดใหญ่ที่มีต่อโครงสร้างซอลเวชันของสารผสมน้ำกับเมทานอลโดยวิธีมอนติ คาร์โล (STUDY OF THE INFLUENCE OF MACROCYCLIC COMPOUND ON THE SOLVATION STRUCTURE OF WATER AND METHANOL MIXTURE BY MONTE CARLO METHOD) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุพจน์ ทารหนองบัว, 77 หน้า. ISBN 974-583-933-7

ได้พัฒนาฟังก์ชันศักย์สำหรับสารประกอบ 1,4,7,10-เตตระอะซาไซโคลโดเดเคน (ไซคลีน) กับเมทานอลขึ้นใหม่บนพื้นฐานของการคำนวณในระดับ STO-3G/SCF การประยุกต์ระเบียบวิธีมอนติ คาร์โล สำหรับโมเลกุลไซคลีนในสารละลายของเมทานอลเข้มข้น 18.45 โมลเปอร์เซ็นต์ (ประกอบด้วยน้ำ 165 โมเลกุล และเมทานอล 37 โมเลกุล) ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ความหนาแน่นจากการทดลองคือ 0.96 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ผลการวิจัยแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างซอลเวชันของโมเลกุลไซคลีน โดยในซอลเวชันหนึ่งจะประกอบด้วยน้ำ 6-7 โมเลกุล ซึ่ง 2 โมเลกุลจะวางตัวอยู่อย่างไม่สมมาตร คนละด้านของโมเลกุลไซคลีน โดยโมเลกุลหนึ่งอยู่ห่างจากศูนย์กลางของโมเลกุลไซคลีนประมาณ 2.3-3.4 อังสตรอม และอีกโมเลกุลหนึ่งอยู่ห่างประมาณ 3.4-4.0 อังสตรอม ซึ่งน้ำ 2 โมเลกุลนี้จะชี้พันธะ O-H เข้าสู่โพรงของลิแกนด์ ส่วนน้ำ 4-5 โมเลกุลที่เหลือนั้นเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำสองโมเลกุลแรกแต่ไม่เกิดกับหมู่ฟังก์ชัน NH สำหรับซอลเวชันที่สองประกอบด้วยน้ำ 23-24 โมเลกุล และเมทานอล 1 โมเลกุล การจัดตัวของโมเลกุลตัวทำละลายรอบโมเลกุลไซคลีน สามารถเห็นได้จนถึงซอลเวชันที่สาม ซึ่งห่างจากจุดศูนย์กลางของโมเลกุลไซคลีน 8-9 อังสตรอม ในขณะที่ลักษณะในอุดมคติของตัวทำละลายนั้นไม่ถูกรบกวนอย่างมีนัยสำคัญ

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C425092 : MAJOR PHYSICAL CHEMISTRY
KEY WORD: MONTE CARLO SIMULATION / CYCLEN / METHANOL

BUSSAKORN PONGSAI : STUDY OF THE INFLUENCE OF MACROCYCLIC
COMPOUND ON THE SOLVATION STRUCTURE OF WATER AND METHANOL
MIXTURE BY MONTE CARLO METHOD. THESIS ADVISOR :
ASSOC.PROF. SUPOT HANNONGBUA, Ph.D. 77 pp. ISBN 974-583-933-7

The analytical potential function for 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen) and methanol system has been developed based on the STO-3G/SCF level. Monte Carlo simulation has been performed for a cyclen molecule in 18.45 mole % solution of methanol (165 water and 37 methanol molecules) using experimental density of 0.96 g/cm^3 at 298 K 1 atm. The results shown that the first solvation shell consists of 6-7 water molecules from which two of them locate unsymmetrically, one at 2.3-3.4 Å and the other at 3.4-4.0 Å far from the molecular centre of cyclen. These two water molecules were found to point the O-H bond toward the ligand's cavity. The other water molecules are coordinated to those two water molecules via hydrogen bond, but are not bound to the NH groups. The second solvation shell consists mainly of 23-24 water molecules and 1 methanol molecule. An arrangement of solvent molecules around cyclen has been observed up to the third shell, 8-9 Å far from the molecular centre, while ideal characters of bulk solvent were not significantly disturbed.

ภาควิชา.....เคมี
สาขาวิชา.....เคมีฟิสิกส์
ปีการศึกษา..... ๒53๖

ลายมือชื่อนิสิต..... 2๓๕ ๑๒๓
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ๑๕-๑
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -



ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincerest gratitude to my academic advisor, Associate Professor Dr. Supot Hannongbua, for his guidance and continuous support during the Master degree studies and the performance of this thesis. I am very obliged to Associate Professor Dr. Salag Dhabanandana, Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, of Chulalongkorn University, and Associate Professor Dr. Jumras Limtrakul, of Kasetsart University, for their many suggestions as thesis examiners. In addition, I am grateful to Austrian-Thai Center for Computer Assisted Chemical Education and Research, at Chemistry Building 2, Department of Science, Chulalongkorn University. Financial support by Graduate School is also gratefully acknowledged.

Finally, I would like to devote all the worthness of this work to my parent for their continuous support of this work.

CONTENTS



	Pages
ABSTRACT IN THAI	IV
ABSTRACT IN ENGLISH	V
ACKNOWLEDGEMENT	VI
LIST OF FIGURES	IX
LIST OF TABLES	XII
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Motivation	1
1.2 Factors Influencing the Macrocyclic Effect	2
1.3 Method for Studying the Macrocyclic Molecules and the Solvation Structure.....	2
1.3.1 Experimental Methods	2
1.3.2 Theoretical Methods	3
1.4 Rationale for Studying the Solvation of Macrocyclic Compounds	4
CHAPTER II QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS	5
2.1 <i>Ab Initio</i> Molecular Orbital Theory	5
2.1.1 The Molecular Hamiltonian Operator	6
2.1.2 The Hartree-Fock Wave Function	7
2.1.3 Minimization of the Total Energy (Self-Consistent Field Procedure).....	8
2.2 Basis Functions	10
2.3 Basis Set Superposition Error (BSSE)	12
CHAPTER III MONTE CARLO METHOD	13
3.1 General Monte Carlo Method	13
3.2 Metropolis Monte Carlo Method	14
3.3 Characteristic of the Monte Carlo Simulations	17
3.3.1 Periodic Boundary Conditions	17
3.3.2 Minimal Image Convention	18

	Pages
3.3.3 Spherical Cut-off	19
3.4 Radial Distribution Function (RDF) and its Integration	20
CHAPTER IV CYCLEN-METHANOL POTENTIAL FUNCTION	21
4.1 Analytical Form of Potential Functions	21
4.2 Development of Cyclen-Methanol Potential Function	22
4.2.1 Selection of Pair Geometries	23
4.2.2 Performance of the <i>Ab Initio</i> MO SCF Calculations	27
4.2.3 Fitting of the Computed Interaction Energies to the Functional Form	27
4.2.4 Testing of the Quality of the Function	28
4.3 Results and Discussion	28
CHAPTER V CYCLEN-WATER-METHANOL SIMULATION	37
5.1 Calculation Details	37
5.2 Results and Discussion	39
5.2.1 Solvent Structure	39
5.2.2 Solvation Structure of Cyclen-Water in Cyclen- Water-Methanol System	39
5.2.2 Solvation Structure of Cyclen-Methanol in Cyclen- Water-Methanol System	48
CHAPTER VI SUMMARY	56
6.1 Cyclen-Methanol Potential Function	56
6.2 Cyclen-Water-Methanol Simulation	56
6.3 Suggestions for Future Work	57
REFERENCES	58
APPENDIX	61
CURRICULUM VITAE	66

LIST OF FIGURES

Figures	Pages
3.1	The calculating steps of Monte Carlo simulations 16
3.2	A two-dimensional periodic system 18
3.3	The minimal image convention in a two-dimensional system 19
4.1	Three dimensional plotts of the optimized alternate form of cyclen molecule (1,4,7,10-tetraazacyclododecane) 23
4.2	Classification of atoms of the methanol molecule according to their atomic net charge obtained from Mulliken population analysis in the SCF calculations 25
4.3	Indicating of geometric variables for configurations of cyclen-methanol 26
4.4	The stabilization energies obtained from <i>ab initio</i> calculations (ΔE_{SCF}) and from eq. (4.2) (ΔE_{FIT}) as a function of the oxygen-origin distances 32
4.5	Energy data from <i>ab initio</i> calculations (ΔE_{SCF}) versus those obtained by eq.(4.2) (ΔE_{FIT}) with optimized parameters 34
4.6	Comparison of the energies obtained from <i>ab initio</i> calculations by including (—) and not including (---) the "BSSE" as a function of the oxygen-origin distances 35
5.1	Convergence and fluctuation characteristics of simulations. The arrow mark $ \leftrightarrow $ shows the range used for the calculation of averaged quantities 38
5.2	Definition of (a) top,side and plane regions ($\gamma = 45^\circ$), (b) the angle θ (for water orientation) 38
5.3	Atom-atom pair correlation functions of ; (a) water-methanol, (b) water-water, and (c) methanol-methanol obtained from the simulation with and without cyclen molecule (solid lines and dash lines, respectively) 40

Figures	Pages
5.4 Calculated atom-oxygen (—) and atom-hydrogen (---) radial distribution functions and coordination numbers of water molecules for the top (a), side (b), plane (c) regions of cyclen as defined in Fig. 5.2a and for the entire system (d)	41
5.5 Distribution of the oxygen atoms of water (K) around the center of mass of cyclen for the following regions; (a) entire ($r_m = 4.0 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 1.94$, (b) entire ($r_m = 5.4 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 6.84$, (c) plane ($r_m = 7.3 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 3.93$, (d) top ($r_m = 5.85 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 6.0$, (e) side ($r_m = 7.3 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 16.0$, and (f) distribution of H atom of water for the top region ($r_m = 2.55 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 1.02$	42
5.6 Distribution of the angle θ as defined in Fig.5.2b for the top region, only two water molecules located at the distance less than 3.4 \AA (—) and between 3.4 \AA to 4.0 \AA (---) from the molecular center of cyclen	43
5.7 Distribution of oxygen atoms of water up to 3.6 \AA (the first minimum of $g_{OO}(r)$) around the two oxygens located at the distance less than 3.4 \AA (—) and between 3.4 \AA to 4.0 \AA (---) from the molecular center of cyclen	44
5.8 Calculated atom-oxygen (—) and atom-hydrogen (---) radial distribution functions and running integration numbers of water molecules for (a) N and (b) H_N atoms of cyclen	45
5.9 Distribution of the coordination numbers of O atoms of water around; (a) N ($r_m = 3.55 \text{ \AA}$, $\bar{K} = 1.04$), and (b) H_N ($r_m = 3.1 \text{ \AA}$, $\bar{K} = 1.3$) atoms of cyclen	45
5.10 Solvation model for water molecules in the first hydration shell of cyclen	46
5.11 Calculated atom-oxygen (—) and atom-hydrogen (---) radial distribution functions and running integration numbers of water molecules for (a) C, (b) H_C and (c) H'_C atoms of cyclen	47

Figures	Pages
5.12 Distribution of the coordination numbers of O atoms of water around ; (a) C ($r_m = 5.4 \text{ \AA}$, $\bar{K} = 10.7$), (b) H_C ($r_m = 4.2 \text{ \AA}$, $\bar{K} = 4.3$), and (c) H'_C ($r_m = 3.8 \text{ \AA}$, $\bar{K} = 2.7$) atom of cyclen	48
5.13 Calculated atom-O (—) and atom- H_O (---) radial distribution functions and coordination numbers of methanol molecules for the top (a), side (b), plane (c) regions of cyclen (see Fig. 5.2a) and for the entire system (d)	50
5.14 Distribution of the coordination numbers around the center of mass of cyclen for the following regions; (a) entire ($r_m = 6.85 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 1.3$, (b) entire ($r_m = 8.05 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 4.6$, and (c) top ($r_m = 6.9 \text{ \AA}$) $\bar{K} = 1.2$	51
5.15 The proposed binding of methanol molecule, centered in the second shell of cyclen, to W2 (see Fig.5.10)	51
5.16 Calculated atom-O (—) and atom- H_O (---) radial distribution functions and running integration numbers of methanol molecules for (a) N, and (b) H_N atoms of cyclen	52
5.17 Calculated atom-C (—) and atom-H (---) radial distribution functions and running integration numbers of methanol molecules for (a) N (a), and (b) H_N atoms of cyclen	53
5.18 Calculated atom-O (—) and atom- H_O (---) radial distribution functions and running integration numbers of methanol molecules for (a) C, (b) H_C and (c) H'_C atoms of cyclen	54
5.19 Calculated atom-C (—) and atom-H (---) radial distribution functions and running integration numbers of methanol molecules for (a) C, (b) H_C and (c) H'_C atoms of cyclen	55

LIST OF TABLES

Tables	Pages
4.1	Optimized coordinates of cyclen (in atomic unit) and the atomic net charges, (q) used in the Monte Carlo simulation 24
4.2	Internal coordinates and the atomic net charges of methanol molecule 25
4.3	The selected trajectories, in term of θ and ϕ angles, as defined in Fig.4.2, for methanol molecule around cyclen 26
4.4	The initial coordinates of methanol molecule where O is placed at the origin (center of cyclen molecule see Fig.4.1) in Å 28
4.5	The computed energies from <i>ab initio</i> calculations (ΔE_{SCF}) and from eq.(4.2) (ΔE_{FIT}), in kcal/mol at the selected values of the O-origin distances (Å) along z-axis, starting from the configuration given in Table 4.4 30
4.6	Comparison of the computed energies (kcal/mol) from <i>ab initio</i> calculations (ΔE_{SCF}) and from eq.(4.2) (ΔE_{FIT}) for (a) $\theta = 45^\circ$ and $\phi = 45^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$ and $\phi = 135^\circ$, (c) $\theta = 135^\circ$ and $\phi = 135^\circ$ by varying the O-origin distances (Å) 30
4.7	Characteristics of the optimization process (detail see text) 32
4.8	Final optimized parameters for interacting atoms j of 1,4,7,10-tetraazacyclododecan with atom i of methanol (interaction energies in kcal/mol, r in atomic unit) 33
4.9	Standard deviations, σ , calculated from eq.(4.2) for different interaction energy ranges 34
4.10	Comparison of the computed energies (kcal/mol) from <i>ab initio</i> calculations by including and not including the "BSSE" as a function of the oxygen-origin distances 35