การศึกษาอิทธิพลของสารประกอบวงแหวนขนาดใหญ่ที่มีต่อโครงสร้างของของผสมระหว่างน้ำกับแอมโมเนีย โดยวิธีมอนติ คาร์โล

นางสาวสรียาพร อุดมทรัพย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2537

ISBN 974-584-140-4

A MONTE CARLO STUDY ON THE INFLUENCE OF MACROCYCLIC COMPOUND ON THE STRUCTURE OF WATER AND AMMONIA MIXTURE

MISS SAREYAPORN UDOMSUB

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement
for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1994

ISBN 974-584-140-4

Thesis Title	A Monte Carlo Study on the Influence of Macrocyclic Compound on the Structure of Water and Ammonia Mixture
By	Miss Sareyaporn Udomsub
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor 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 Dhabanandana

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

S. Hannongbua

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

Sirirat Kokpol

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

Jumtrakul

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

สรียาพร อุดมทรัพย์ : **การศึกษาอิทธิพลของสารประกอบวงแหวนขนาดใหญ่ที่มีต่อโครงสร้างของของผสมระหว่างน้ำกับแอมโมเนีย โดยวิธีมอนติ คาร์โล**

(A Monte Carlo Study on the Influence of Macrocyclic Compound on the Structure of Water and Ammonia Mixture) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุพจน์ หารหนองบัว, 100 หน้า. ISBN 974-584-140-4

ได้ทำการศึกษาสมบัติเกี่ยวกับโครงสร้างของสารละลาย 1,4,7,10 - เตตราอะซาไซโคล-โดเดคเคน (ไซคลีน) ใน 18.45 โมลเปอร์เซนต์แอมโมเนียในน้ำโดยวิธีมอนติ คาร์โล โดยใช้ศักย์ฟังก์ชันระหว่างไซคลีน-แอมโมเนียและไซคลีน-น้ำที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ ด้วยการใช้เบซิสเซตชนิด STO-3G ที่ไม่รวมการแก้ไขของบอยด์-แบนาร์ดี เคานท์เตอร์พอยส์ โดยได้พิจารณาคัดเลือกเปรียบเทียบกับเบซิสเซต 3-21G, 6-21G, 6-31G, DZV, DZ และ DZP แล้ว ส่วนศักย์ฟังก์ชันคู่อื่นที่เกี่ยวข้องได้เลือกจากวารสารวิจัย ในการคำนวณครั้งนี้ได้เลือกใช้ค่าตัวแปรและวิธีการต่าง ๆ ดังนี้ รูปร่างทางเรขาคณิตสำหรับโมเลกุลแอมโมเนียและน้ำจากการทดลอง ความหนาแน่นของสารละลายแอมโม-เนียเข้มข้น 18.45 โมลเปอร์เซนต์จากการทดลองที่ 298 เคลวิน และ 1 บรรยากาศ โครงแบบเริ่มต้นที่ได้จากการสุ่ม เงื่อนไขพีริออดิก บาวน์ดารี และโพเทนเทียล คัทออฟที่ระยะครึ่งหนึ่งของความยาวกล่องลูกบาศก์ ได้ทำการทดลองจำนวน 35 ล้านโครงแบบ เพื่อที่จะทดสอบลักษณะไดนามิกส์ของสารละลาย ผลการศึกษาทำให้สามารถแยกชั้นของการซอลเวชันรอบโมเลกุลไซคลีนได้เป็น 2 ชั้นอย่างชัดเจน *ชั้นซอลเวชันชั้นใน* ประกอบด้วยน้ำ 6 โมเลกุล ในจำนวนนี้ 2 โมเลกุล (อัตราส่วนที่พบ 1 และ 2 โมเลกุลน้ำมีค่า 1:2.3 ทำให้ได้ค่าเฉลี่ย 1.7) จะอยู่ใกล้ ๆ โพรงของไซคลีนโดยจะชี้อะตอมไฮโดรเจน 1 อะตอมไปที่โพรง ส่วนน้ำที่เหลืออีก 4 โมเลกุลจะอยู่บริเวณใกล้กับหมู่ฟังก์ชัน NH และเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ 2 โมเลกุลแรก แต่ไม่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ NH สำหรับส่วนในของ *ชั้นซอลเวชันชั้นนอก* จะประกอบด้วยแอมโมเนีย 3 โมเลกุล ซึ่งยึดอยู่กับน้ำ 6 โมเลกุลในชั้นซอลเวชันชั้นในโดยเกิดพันธะไฮโดรเจน ในขณะที่ส่วนนอกของชั้นซอลเวชันชั้นนอกแสดงลักษณะในอุดมคติของตัวทำละลายน้ำ-แอมโมเนีย จากข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้สามารถสรุปได้ว่า ปรากฏการณ์ซอลเวชันมีส่วนทำให้เกิดปรากฏการณ์แมกโครไซคลิก

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต สรียาพร อุดมทรัพย์

สาขาวิชา เคมีฟิสิกัล ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2536 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

C425152 : MAJOR PHYSICAL CHEMISTRY
KEY WORD: MONTE CARLO SIMULATIONS/ MACROCYCLIC EFFECT/ SOLVATION EFFECT
SAREYAPORN UDOMSUB : A MONTE CARLO STUDY ON THE INFLUENCE OF MACROCYCLIC COMPOUND ON THE STRUCTURE OF WATER AND AMMONIA MIXTURE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPOT HANNONGBUA, Ph.D. 100 pp. ISBN 974-584-140-4

Structural properties of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen) in 18.45 mol% aqueous ammonia solution have been studied, based on the Monte Carlo method. The cyclen-ammonia and cyclen-water potential functions have been newly developed. The STO-3G, 3-21G, 6-21G, 6-31G, DZV, DZ and DZP basis sets with and without applying the Boys-Bernardi counterpoise corrections have been considered, and the STO-3G set without the correction has been selected. The other related pair functions were taken from the literature. The following variables and algorithm have been applied: experimental geometries of water and ammonia molecules, experimental density of 18.45 mol% aqueous ammonia at 298 K and 1 atm., random starting configurations, periodic boundary conditions, and potential cutoff at half of the cube length. The simulations were carried out for 35 million configurations, in order to examine dynamic characteristics of the solution. A clear picture of cyclen's solvation sphere has been proposed, consisting of two layers. The *inner solvation shell* contains 6 water molecules; 2 of them (the ratio for having one and two is 1:2.3, leading to an average number of 1.7), are located closely and point one hydrogen atom to cyclen's cavity, and the other 4 water molecules are located near NH groups and bound to those two water molecules via hydrogen bonds, but are not bound to the NH groups. An inner part of the *outer solvation shell* accumulates 3 ammonia molecules, held in place by forming hydrogen bond with the 6 water molecules, while the outer part of this shell shows *ideal* characteristics of bulk water-ammonia solvent. On the basis of obtained data, the *solvation effect* is found to partially explain the existence of the *macrocyclic effect.*

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต สรียาพร อุดมทรัพย์

สาขาวิชา เคมีฟิสิกัล ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2536 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENT

This thesis can not be completed without a great help from *Associate Professor Dr. Supot Hannongbua* who is my kind advisor, and I would like to express my deep gratitude to him for his guiding, advising, understanding, encouraging and setting me on the right way. I am very obliged to *Associate Professor Dr. Salag Dhabanandana, Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol* and *Associate Professor Dr. Jumras Limtrakul* for their valuable suggestions as thesis examiners. I owe a great debt of gratitude to *Dr. Vudhichai Parasuk*, who gave me many suggestions and the key idea of the theoretical background. Special acknowledgement is *Dr. David F. Ruffolo*, who read, corrected and criticized to the manuscript, and made helpful suggestions for its improvement.

Unforgettably, I would like to pay my appreciated feeling to *Mr. Pornthep Sompornpisut* and *Miss Bussakorn Pongsai*, who gave me some creative ideas and stimulations. I would like especially to thank the efforts of *Mr. Supat Charoensappuech*, who drafted many of the illustrations in this work. Not only did, he performed these tasks, in the manner of true friend, he provided encouragement and supported throughout. I owe an inestimable debt for the care and other help to several friends. In addition, I am greatful to the Computational Chemistry Unit Cell and the Austrain-Thai Centre for Computer-Assisted Chemical Education and Research for computer supplements and be also greatefully acknowledged the financial supports by the Graduate School.

And finally, special recognition is due to my families, who provided 3 years of patient understanding and encouragement, and gave me a continouous support during the whole studying. The last one, I would like to devote all the worthiness of this work to him who was much more further than to see; ***"my father"***.

Sareyaporn Udomsub

CONTENTS

Pages

Pages

Pages

Pages

LIST OF FIGURES

Figures Pages

Figures Pages

Figures Pages

Figures Pages

LIST OF TABLES

Tables Pages