

รายงานฉบับสมบูรณ์
ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณแผ่นดิน ปี 2543

โครงการวิจัย

การศึกษาทางทฤษฎีของการหมุนแบบบดบังของ fluorotoluene ที่สภาวะ S0 และ S1
(Theoretical Studies of Hindered Rotations of S0 and S1 State of Fluorotoluene)

โดย

วุฒิชัย พาราสุข

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

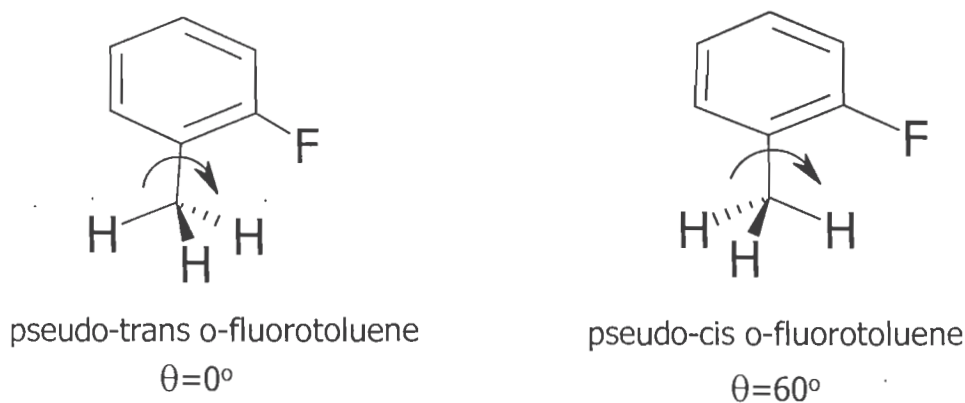
จากการทดลองพบว่า o-, m- และ p-fluorotoluene มีการหมุนแบบบดบังของหมู่เมทิลที่สภาวะพื้น (S0) และสภาวะเร้า (S1) ที่แตกต่างกันโดยสิ้นเชิง อันเป็นปรากฏการณ์ที่ไม่สามารถอธิบายได้ งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาทางทฤษฎีของระบบดังกล่าวด้วยวิธี Hartree-Fock/Configuration Interaction Singles (HF/CIS) และวิธี Complete Active Space Self-Consistent Field (CAS) โดยใช้ 6-31G* เบซิชเซ็ท ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าการศึกษาทางทฤษฎีสามารถอธิบายปรากฏการณ์การหมุนแบบบดบังของหมู่เมทิลของ fluorotoluene ได้เช่นเดียวกับการทดลอง นอกจากนี้ยังพบว่าปรากฏการณ์ดังกล่าวมิใช่เป็นผลมาจากการบิดงอของโครงสร้างโมเลกุลดังที่ได้เคยมีผู้เสนอแนะไว้ แต่เกิดจากผลด้านอิเล็กทรอนิกส์

สารบัญ

	หน้า
1. บทนำ	1
2. รายละเอียดการคำนวณ	2
2.1 การหาโครงสร้างเสถียร	2
2.2 การหาศักย์การหมุนของหมุ่เมทิล	2
2.3 การคำนวณพลังงานรื้อ	2
3. ผลการคำนวณและการวิเคราะห์	3
3.1 โครงสร้างเสถียร	3
3.2 พลังงานรื้อ	5
3.3 กำแพงพลังงานการหมุนหมุ่เมทิล	5
4. สรุปผลการทดลอง	11

1. บทนำ

จากการศึกษาการหมุนแบบบดบังของหมู่เมทิลด้วยวิธีทางสเปกโทรสโกปีของสารกลุ่ม fluorotoluene ได้แก่ o-, m- และ p-fluorotoluene พบว่าที่สภาวะพื้น (S0) ค่าแรงแศกซ์การหมุนหมู่เมทิลมีค่า 228.1, 16.9 และ 4.8 cm^{-1} สำหรับ o-, m- และ p-fluorotoluene ตามลำดับ[1-3] ความแตกต่างของความสูงของค่าแรงแศกซ์นี้สามารถอธิบายด้วยแรงกระทำที่เกิดจากการบดบังสเตอริก (steric hindrance) ของหมู่เมทิลและฟลูออรีน แต่ที่น่าสนใจก็คือที่สภาวะเร้า (S1) ภาพของการหมุนแบบบดบังของหมู่เมทิลใน fluorotoluene แตกต่างจากที่สภาวะพื้นอย่างสิ้นเชิง ตัวอย่างเช่น ที่สภาวะเร้า o-fluorotoluene มีค่าแรงแศกซ์การหมุนเพียง 21.8 cm^{-1} [1] นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างที่เสถียรที่สุด (the most stable conformation) อันเกิดจากการหมุนของหมู่เมทิลที่สภาวะทั้ง 2 ยังแตกต่างกัน ที่สภาวะพื้น โครงสร้างที่เสถียรที่สุดของ o-fluorotoluene เป็นแบบ pseudo-trans คือมีพันธะ CH อยู่ในระนาบเดียวกับวงแหวนฟีนิลแต่ในทิศตรงข้ามกับหมู่ฟลูออรีน ส่วนที่สภาวะเร้าโครงสร้างที่เสถียรจะเป็นแบบ pseudo-cis คือมีพันธะ CH ในระนาบเดียวกับวงแหวนฟีนิลและในทิศทางเดียวกับหมู่ฟลูออรีนดังรูปที่ 1 ความแตกต่างกันของการหมุนแบบบดบังของหมู่เมทิลที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้านี้ยังไม่สามารถอธิบายได้ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการศึกษาทางทฤษฎีของระบบดังกล่าวเกิดขึ้นจำนวนมาก [4-5] อย่างไรก็ตามพบว่าการศึกษาส่วนใหญ่เป็นที่สภาวะพื้น ในขณะที่การคำนวณที่สภาวะเร้ายังไม่มีเลย สำหรับการศึกษาเราจะทำการคำนวณค่าแรงแศกซ์การหมุน (rotation potential) ของหมู่เมทิลที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของสาร o-, m- และ p-fluorotoluene ด้วยวิธี แอบ อินิซิโอ โดยหวังว่าการศึกษานี้จะนำไปสู่ความเข้าใจในปรากฏการณ์ดังกล่าว



รูปที่ 1 โครงสร้างแบบ pseudo-trans และ pseudo-cis ของ o-fluorotoluene

2. รายละเอียดการคำนวณ

การคำนวณประกอบด้วย 3 ส่วนได้แก่การหาโครงสร้างเสถียร (optimized geometry) ของสารทั้ง 3 ไอโซเมอร์ที่สถานะ S0 และ S1 การหาค่าของพลังงานของหมู่เมทิลที่สถานะ S0 และ S1 และการคำนวณพลังงานเร็ว

2.1 การหาโครงสร้างเสถียร

โครงสร้างที่ S0 คำนวณด้วยวิธี Restricted Hartree-Fock (RHF) และ Complete Active Space Self-Consistent Field (CAS) ที่ correlate 4 อิเล็กตรอนใน 4 active orbital (CAS(4,4)) ด้วยเบสซิสเซต 6-31g* ส่วนโครงสร้างที่ S1 คำนวณด้วยวิธี Configuration Interaction Singles (CIS) และ CAS(4,4) ด้วยเบสซิสเซต 6-31g*

2.2 การหาค่าของพลังงานของหมู่เมทิล

2.2.1 คำนวณพลังงานที่สถานะ S0

เราหาค่าของพลังงานด้วยวิธี rigid rotor approximation โดยนำโครงสร้างเสถียรของสารที่สถานะ S0 แล้วหมุนหมู่เมทิลครั้งละ 20 องศา โดยเริ่มจากโครงสร้าง pseudo-trans และกำหนดให้มุมการหมุนเป็น 0° จนกระทั่งมีมุมการหมุนเป็น 60° (pseudo-cis) คำนวณพลังงานด้วยวิธี RHF/6-31g* และ CAS(4,4)/6-31g* ที่สถานะ S0 สำหรับโครงสร้างจาก RHF/6-31g* และ CAS(4,4)/6-31g* ตามลำดับ จากนั้นนำค่าพลังงานโครงสร้างต่ำสุดมาลบจากค่าที่คำนวณได้เพื่อหาผลต่างของพลังงาน อาศัยสมมาตรของโมเลกุล (C₂) นำค่าผลต่างนี้มาเขียนกราฟจาก 0° ถึง 360°

2.2.2 คำนวณพลังงานที่สถานะ S1

นำโครงสร้างเสถียรของสารที่สถานะ S0 จากนั้นก็ทำเช่นเดียวกับข้อ 2.2.1 แล้วคำนวณด้วยวิธี CIS/6-31g* และ CAS(4,4)/6-31g* ที่สถานะ S1 สำหรับโครงสร้างจาก RHF/6-31g* และ CAS(4,4)/6-31g* ตามลำดับ จากนั้นก็หาผลต่างพลังงานและนำมาเขียนกราฟ ทำซ้ำโดยใช้โครงสร้างเสถียรที่สถานะ S1 แทน

2.3 การคำนวณพลังงานเร็ว

พลังงานเร็วสามารถคำนวณได้โดยอาศัยสมการ

$$\bar{\nu} = \frac{E(S1) - E(S0)}{hc}$$

สำหรับ vertical excitation E(S1) คำนวณจากโครงสร้างเสถียร S0 และ E(S0) คำนวณจากโครงสร้างเสถียร S0 ส่วน adiabatic excitation E(S1) คำนวณจากโครงสร้างเสถียร S1 และ E(S0) คำนวณจากโครงสร้างเสถียร S0 สำหรับ fluorescence E(S1) คำนวณจากโครงสร้างเสถียร S1 และ E(S0) คำนวณจากโครงสร้างเสถียร S1

3. ผลการคำนวณและการวิเคราะห์

3.1 โครงสร้างเสถียร

ตารางที่ 1, 2 และ 3 แสดงพารามิเตอร์ของโครงสร้างเสถียรที่สถานะ S0 และ S1 ของ o-, m-, และ p-fluorotoluene ที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธีต่างๆ สำหรับ o-fluorotoluene พบว่าโครงสร้างที่สถานะเร้าแตกต่างจากที่สถานะพื้น โดยที่ความยาวพันธะที่สถานะเร้าส่วนใหญ่จะยาวกว่าที่สถานะพื้น ในขณะที่มุมระหว่างพันธะไม่ค่อยแตกต่างกันมากนัก เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างที่ได้จากวิธี HF/CIS

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ทางโครงสร้างที่ได้จากการหาโครงสร้างเสถียรคำนวณด้วยวิธี RHF, CIS และ CAS(4,4) กับเบซิส 6-31g* ของ o-fluorotoulene ในตำแหน่ง pseudo-trans (ความยาวพันธะในหน่วย Å มุมพันธะในหน่วยองศา)

Parameters	Methods			
	S0 (RHF)	S1 (CIS)	S0 (CAS (4,4))	S1 (CAS (4,4))
C1C2	1.3847	1.4103	1.3911	1.4242
C1C3	1.3883	1.4188	1.3942	1.4762
C2C4	1.3759	1.4052	1.3694	1.3476
C3C5	1.3875	1.4118	1.3962	1.4656
C4C6	1.3864	1.4107	1.3940	1.4281
C1C7	1.5084	1.4985	1.5084	1.4989
C2F8	1.3353	1.3251	1.3365	1.3660
C3H9	1.0757	1.0728	1.0755	1.0713
C4H10	1.0738	1.0713	1.0740	1.0739
C5H11	1.0747	1.0737	1.0748	1.0712
C6H12	1.0748	1.0727	1.0745	1.0710
C7H13, 14, 15	1.08	1.08	1.08	1.08
C3C1C2	116.66	116.61	116.70	116.42
C4C2C1	123.36	124.68	123.53	125.47
C5C3C1	121.53	120.18	121.28	119.48
C6C4C2	118.69	117.48	118.92	120.77

กับวิธี CAS(4,4) แล้วจะพบว่าโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธีทั้ง 2 ไม่ค่อยแตกต่างกัน โดยที่วิธี CAS(4,4) ให้โครงสร้างที่มีความยาวพันธะยาวกว่าเล็กน้อย

สำหรับ m-fluorotoluene โครงสร้างที่คำนวณได้จาก HF/CIS ที่สถานะ S0 และ S1 คล้ายคลึงกับในกรณีของ o-fluorotoluene นั่นคือโครงสร้างที่ S0 แตกต่างกับที่ S1 โดยที่ S1 มีระยะระหว่างพันธะที่ยาวกว่า แต่มีความแตกต่างของความยาวพันธะไม่มากนัก ในขณะที่โครงสร้างที่คำนวณได้จากวิธี CAS(4,4) มีแตกต่างความระหว่างโครงสร้าง S0 และ S1 มากกว่า อย่างไรก็ตามความแตกต่างระหว่างโครงสร้างที่ได้จาก HF/CIS และ CAS(4,4) นี้ไม่มากพอที่จะบอกว่าผลของ HF/CIS ไม่มีความแม่นยำพอ และน่าจะใช่วิธีอื่นที่มีความแม่นยำกว่าในการคำนวณ

ตารางที่ 2 พารามิเตอร์ทางโครงสร้างที่ได้จากการหาโครงสร้างเสถียรคำนวณด้วยวิธี RHF, CIS และ CAS(4,4) กับเบซิส 6-31g* ของ m-fluorotoulene ในตำแหน่ง pseudo-trans (ความยาวพันธะในหน่วย A มุมพันธะในหน่วยองศา)

Parameters	Methods			
	S0 (RHF)	S1 (CIS)	S0 (CAS (4, 4))	S1 (CAS (4, 4))
C1C2	1.3922	1.4174	1.3996	1.4718
C1C3	1.3886	1.4205	1.3942	1.4691
C2C4	1.3754	1.4011	1.3692	1.4184
C3C5	1.3878	1.4125	1.3964	1.4723
C4C6	1.3796	1.4059	1.3852	1.3476
C1C7	1.5106	1.4975	1.5108	1.4955
C2H8	1.0749	1.0720	1.0751	1.0714
C3H9	1.0752	1.0742	1.0753	1.0719
C4F10	1.3314	1.3216	1.3332	1.3334
C5H11	1.0751	1.0720	1.0784	1.0708
C6H12	1.0735	1.0719	1.0735	1.0738
C7H13, 14, 15	1.08	1.08	1.08	1.09
C3C1C2	118.73	118.73	118.53	117.53
C4C2C1	120.68	122.18	119.76	118.53
C5C3C1	121.53	120.18	120.71	119.80
C6C4C2	122.55	124.11	122.65	124.69

สำหรับ p-fluorotoluene ความแตกต่างกันระหว่างโครงสร้างที่ S0 และ S1 ชัดเจนมากขึ้นแม้แต่ในระดับ HF/CIS โดยเฉพาะอย่างยิ่งความยาวพันธะ

ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ทางโครงสร้างที่ได้จากการหาโครงสร้างเสถียรคำนวณด้วยวิธี RHF และ CIS กับเบซิส 6-31g* ของ p-fluorotoulene ในตำแหน่ง pseudo-trans (ความยาวพันธะในหน่วย A มุมพันธะในหน่วยองศา)

Parameters	Methods	
	S0 (RHF)	S1 (CIS)
C1C2	1.3994	1.4735
C1C3	1.3941	1.4693
C2C4	1.3973	1.4314
C3C5	1.3963	1.4687
C4C6	1.3850	1.3478
C1C7	1.5115	1.4963
C2H8	1.0763	1.0718
C3H9	1.0755	1.0712
C4H10	1.0740	1.0738
C5H11	1.0738	1.0705
C6F12	1.3334	1.3328
C7H13, 14, 15	1.08	1.08
C3C1C2	118.08	118.09
C4C2C1	121.55	119.68
C5C3C1	121.22	119.22
C6C4C2	118.85	120.55

3.2 พลังงานเร้า (Excitation Energy)

ตารางที่ 4 แสดงพลังงานเร้าแบบต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับทดลอง ความแม่นยำของวิธีที่ใช้ในการคำนวณแสดงให้เห็นได้โดยเปรียบเทียบกับค่าเลขคลื่นฟลูออเรสเซนส์ที่ได้จากการทดลอง จากตารางเห็นได้ว่าไม่ว่าจะเป็นวิธี HF/CIS หรือ CAS(4,4) ก็ให้เลขคลื่นที่ขยับเกินไป ถึงแม้ว่าสำหรับ CAS(4,4) จะไม่มีค่าเลขคลื่นฟลูออเรสเซนส์ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเลขคลื่นจาก vertical และ adiabatic excitation ซึ่งมีค่ามากกว่าเลขคลื่นฟลูออเรสเซนส์เสมอ (จากกรณี HF/CIS) ทำให้ประมาณค่าเลขคลื่นฟลูออเรสเซนส์ได้ อย่างไรก็ตามพบว่าวิธี CAS(4,4) ให้ค่าพลังงานเร้าที่ต่ำกว่าที่ได้จาก HF/CIS ซึ่งแสดงว่าวิธี CAS(4,4) มีความแม่นยำกว่าในการประเมินค่าพลังงานเร้า จึงเหมาะกับการคำนวณพลังงานที่สภาวะเร้ามากกว่า

ตารางที่ 4 พลังงานเร้าในหน่วย cm^{-1} ของ o-, m- และ p-fluorotoluene คำนวณด้วยวิธี HF/CIS และ CAS(4,4) กับเบซิส 6-31g*

methods	type	o-fluorotoluene	m-fluorotoluene	p-fluorotoluene
experimental	fluorescence	37562 [1]	37386 [1]	36860 [2]
HF/CIS	vertical	51211	51019	49032
CAS(4,4)		51098	50930	
HF/CIS	adiabatic	50058	49926	47862
CAS(4,4)		47412	47198	
HF/CIS	fluorescence	48710	48824	

3.3 กำแพงพลังงานการหมุนหมู่เมทิล (Methyl rotation barrier)

ตารางที่ 5 เปรียบเทียบกำแพงพลังงานการหมุนหมู่เมทิลของ o-, m- และ p-fluorotoluene ในสภาวะ S0 และ S1 ที่คำนวณด้วยวิธีต่างๆ และจากการทดลอง รูปที่ 2, 3 และ 4 แสดงศักย์การหมุนหมู่เมทิลที่สภาวะ S0 และ S1 ของ o-, m- และ p-fluorotoluene ตามลำดับ ที่คำนวณด้วยวิธี HF/CIS และ CAS(4,4)

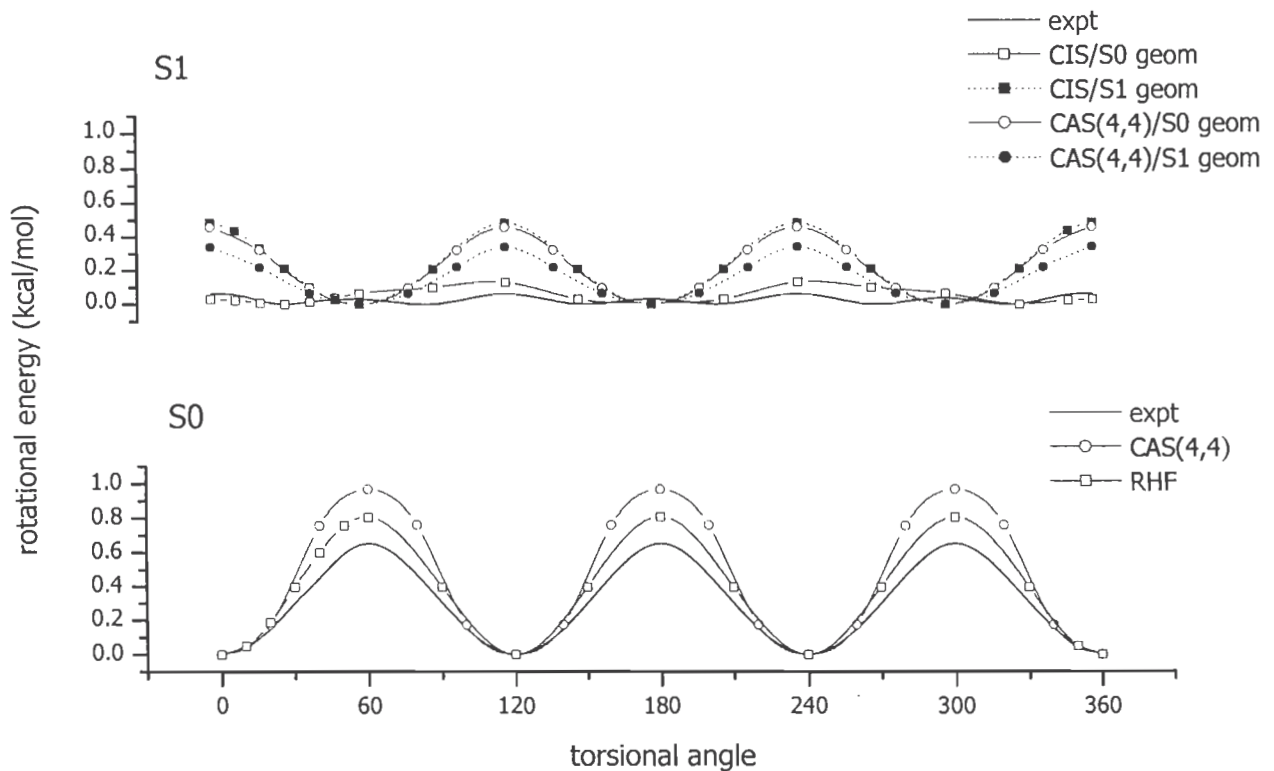
ตารางที่ 5 กำแพงพลังงานการหมุนหมู่เมทิลในหน่วย kcal/mol ของ o-, m- และ p-fluorotoluene คำนวณด้วยวิธี HF/CIS และ CAS(4,4) กับเบซิส 6-31g*

	o-fluorotoluene			m-fluorotoluene			p-fluorotoluene		
	Cald.		Expt. ^a	Cald		Expt. ^a	Cald.		Expt. ^a
	HF/CIS	CAS		HF/CIS	CAS		HF/CIS	CAS	
S0	0.80	1.00	0.65	0.12	0.15	0.05	0.04		0.05
S1	0.48	0.34	0.06	0.66	0.28	0.35	0.21		0.09
S1* ^b	0.13	0.46		0.50	0.23		0.09		

a) จาก [7] b) คำนวณโดยใช้โครงสร้างเสถียรที่สภาวะ S0

o-fluorotoluene

เมื่อพิจารณารูปที่ 2 เห็นได้ว่าการหมุนของหมู่เมทิลของ o-fluorotoluene ที่สภาวะ S0 และ S1 นอกจากมีค่ากำแพงพลังงานการหมุนที่แตกต่างกันถึง 10 เท่าคือ 0.65 kcal/mol ที่สภาวะ S0 และ 0.06 kcal/mol ที่สภาวะ S1 แล้ว ยังมีเฟส (ตำแหน่งจุดสูงสุดและต่ำสุดของกราฟ) แตกต่างกันด้วย โดยที่ในสภาวะ S0 จุดต่ำสุดอยู่ที่มุม torsion เท่ากับ 0° , 120° , 240° และ 360° (ตำแหน่ง pseudo-trans) และจุดสูงสุดอยู่ที่มุม torsion เท่ากับ 60° , 180° และ 300° (ตำแหน่ง pseudo-cis) ขณะที่ในสภาวะ S1 จุดต่ำสุดและสูงสุดอยู่สลับที่กับที่สภาวะ S0 คือจุดต่ำสุดอยู่ที่มุม torsion เท่ากับ 60° , 180° และ 300° และจุดสูงสุดอยู่ที่มุม torsion เท่ากับ 0° , 120° , 240° และ 360° จากการคำนวณพบว่าสามารถทำนายความแตกต่างของความสูงของกำแพงพลังงานการหมุนหมู่เมทิลรวมทั้งตำแหน่งสูงสุดและต่ำสุดของศักย์การหมุนที่ทั้ง 2 สภาวะได้ แต่ค่าความสูงของกำแพงศักย์มีการประมาณที่สูงเกินไปโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่สภาวะ S1 สำหรับที่สภาวะ S0 ค่ากำแพงพลังงานการหมุนที่ประเมินด้วยวิธี RHF สูงกว่าการทดลองถึง 0.15 kcal/mol ในขณะที่วิธี CAS(4,4) ประเมินสูงกว่าถึง 0.35 kcal/mol ดังแสดงในตารางที่ 5 ถึงแม้ว่าวิธี CAS(4,4) น่าจะเป็นวิธีที่มีความแม่นยำสูงกว่าเนื่องจากได้รวม electron correlation ไว้ด้วย ที่เป็นเช่นนี้น่าจะมาจากการหักกันของความผิดพลาด (error) ในวิธี RHF และการรวม electron correlation ที่ไม่สมบูรณ์ใน CAS(4,4) จากนิยาม electron correlation ประกอบด้วย 2 ส่วนได้แก่ static correlation และ dynamic correlation ใน CAS(4,4) ได้รวม static correlation ไว้เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งคาดว่าในกรณีนี้ส่วนที่เป็น dynamic correlation น่าจะมีความสำคัญในการอธิบายความสูงกำแพงพลังงานการหมุน สำหรับที่สภาวะ S1 กราฟที่พล็อตสำหรับแต่ละวิธีมีอยู่ 2 เส้นคือ เส้นที่บ่งชี้แทนศักย์ที่คำนวณจากโครงสร้างเสถียรที่สภาวะ S0 แล้วหมุนมุม torsion และเส้นประซึ่งแทนศักย์ที่คำนวณจากโครงสร้างที่เสถียรที่สภาวะ S1 แล้วหมุนมุม torsion จากการคำนวณจะเห็นว่าวิธี CIS ที่คำนวณจากโครงสร้าง S0 ให้ผลใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด (0.13 kcal/mol เทียบกับ 0.06 kcal/mol จากการทดลอง ดูตารางที่ 5) ขณะที่วิธี CIS คำนวณจากโครงสร้าง S1 ให้ผลที่แตกต่างจากการทดลองที่สุด (0.48 kcal/mol) แต่เมื่อพิจารณาละเอียดขึ้นจะพบว่าสมมาตรของเส้นกราฟของ CIS ที่คำนวณจากโครงสร้าง S0 ผิดแผกไปจากการทดลองและวิธีอื่นๆ จึงไม่น่าจะให้ผลน่าเชื่อถือ สำหรับ CAS(4,4) พบว่าให้ผลกลับกันกับ CIS โดยที่ความสูงของกำแพงพลังงานการหมุนที่คำนวณจากโครงสร้าง S0 มีค่ามากกว่าที่คำนวณจากโครงสร้าง S1 เมื่อตัดผลของ CIS ที่คำนวณจากโครงสร้าง S0 ออก CAS(4,4) ที่คำนวณจากโครงสร้าง S1 ให้ผลที่สอดคล้องกับการทดลองที่สุด (0.34 kcal/mol) แต่ทว่าค่านี้ไม่แตกต่างจากที่คำนวณจากโครงสร้าง

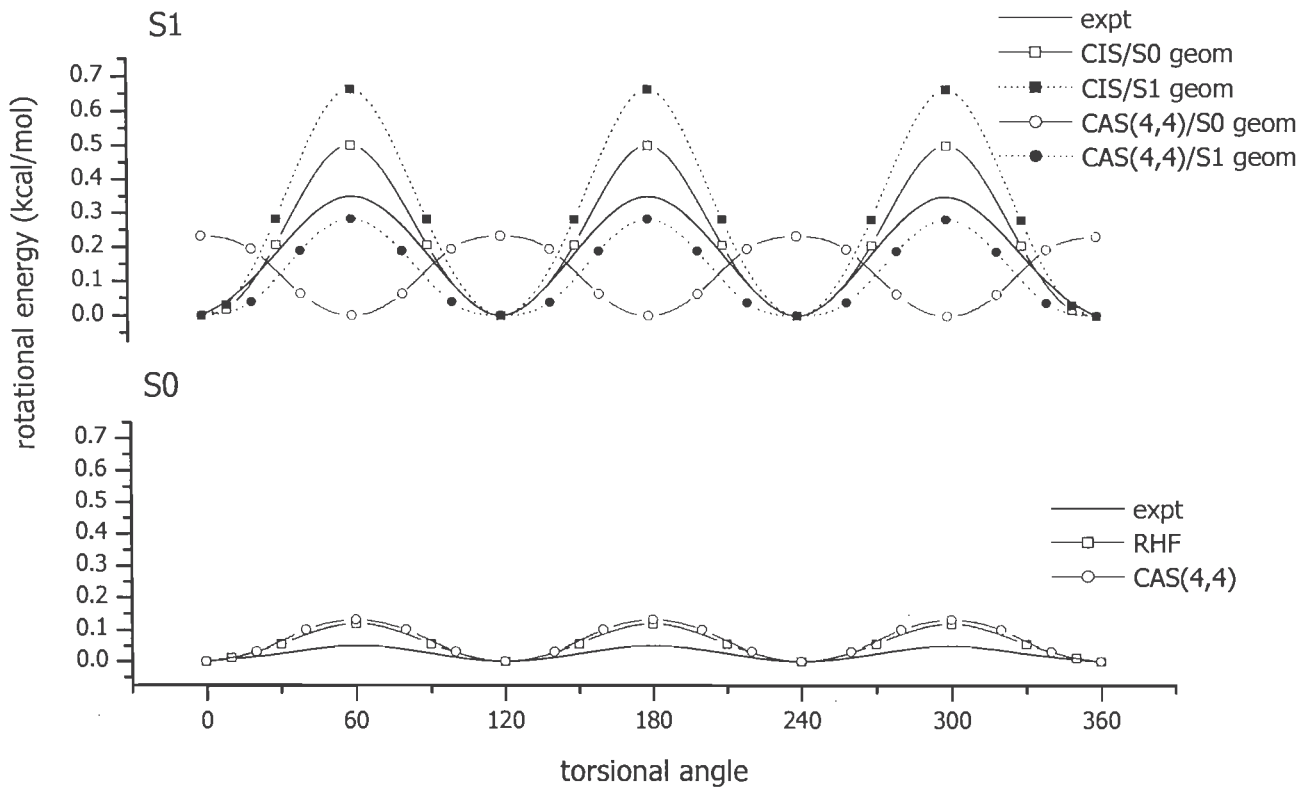


รูปที่ 2 พลังงานการหมุนหมู่เมทิลในหน่วย kcal/mol กับมุม torsion ของ o-fluorotoluene ที่สภาวะ S0 และ S1 คำนวณด้วยวิธีต่างๆ และเบซิส 6-31g*

S0 มากนัก (0.46 kcal/mol) ดังนั้นในกรณีนี้จึงยังไม่สามารถสรุปได้ว่าโมเลกุลเมื่อถูกเร้าแล้วจะมีการผ่อนคลาย (relax) โครงสร้างก่อนหรือจะเกิดการหมุนของหมู่เมทิลก่อน อย่างไรก็ตามจากผลการคำนวณทำให้เราสามารถสรุปได้ว่าความแตกต่างกันของศักย์การหมุนหมู่เมทิลที่สภาวะ S0 และ S1 มิได้เกิดจากการบิดงอ (distort) ของโครงสร้าง o-fluorotoluene เมื่อถูกเร้าอย่างแน่นนอนตามที่ได้มีผู้เสนอไว้ เพราะถึงแม้ว่าโครงสร้างที่ทั้ง 2 สภาวะจะมีความแตกต่างกัน (ดูตารางที่ 1) แต่ความแตกต่างนี้ไม่มากพอที่จะเปลี่ยนแรงกระทำ steric ระหว่าง H กับ F ได้ ความแตกต่างนี้น่าจะเกิดจากการเปลี่ยนไปของโครงสร้างทางอิเล็กตรอนของ o-fluorotoluene เมื่ออยู่ในสภาวะ S1 เป็นไปได้ว่าการจัดตัวแบบ pseudo-cis ในสภาวะ S1 (ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีเสถียรภาพต่ำในสภาวะ S0 เนื่องมาจากแรง steric) จะทำให้ H ในหมู่เมทิลเกิด conjugate กับ π อิเล็กตรอนในวงฟีนิลได้ อันมีผลทำให้โครงสร้างนี้มีเสถียรภาพเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างอื่นๆ

m-fluorotoluene

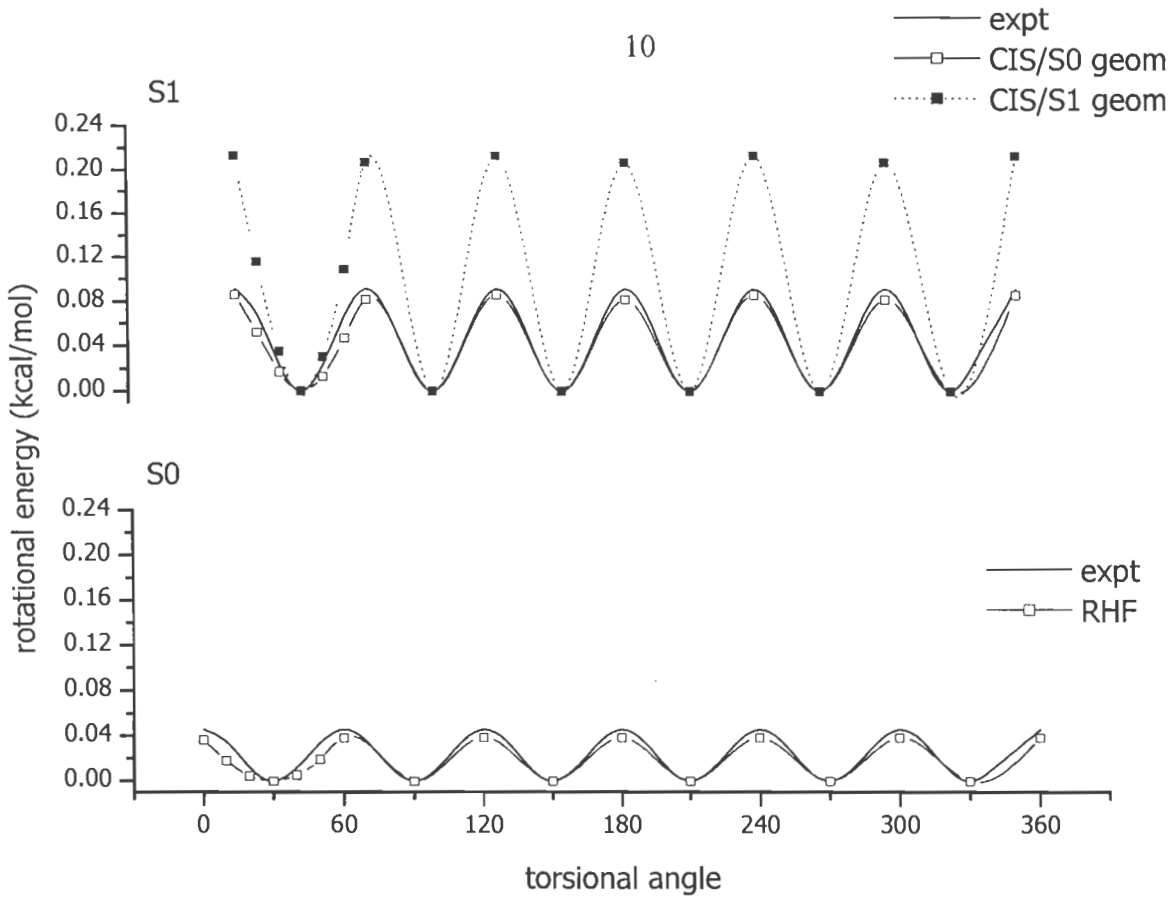
จากรูปที่ 3 และตารางที่ 5 เห็นได้ว่าศักย์การหมุนหมู่เมทิลของ m-fluorotoluene ที่สภาวะ S0 มีความสูงของกำแพงพลังงานการหมุนน้อยกว่าที่สภาวะ S1 ประมาณ 7 เท่า คือ 0.05 kcal/mol เมื่อเทียบกับ 0.35 kcal/mol ความง่ายของการหมุนหมู่เมทิลเมื่อเทียบกับ o-fluorotoluene สามารถอธิบายได้จากแรงกระทำ steric เพราะใน m-fluorotoluene หมู่เมทิลถูกวางห่างจาก F มาก ที่สภาวะ S0 การคำนวณให้ผลที่สอดคล้องกับการทดลองคือให้จุดสูงสุดและต่ำสุดตรงกัน แต่เช่นเดียวกับ o-fluorotoluene การคำนวณทั้งวิธี RHF และ CAS(4,4) ประเมินความสูงของกำแพงพลังงานการหมุนมากเกินไป ซึ่งการประเมินที่ผิดพลาดสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับในกรณี o-fluorotoluene ที่สภาวะ S1 เฟสของศักย์การหมุนหมู่เมทิลเป็นเฟสเดียวกับที่สภาวะ S0 และการคำนวณด้วยวิธี CIS ที่คำนวณจากโครงสร้างเสถียรที่สภาวะ S0 และ S1 ให้จุดสูงสุดและต่ำสุดตรงกับผลการทดลอง แต่ทว่าผลการคำนวณให้ค่ากำแพงพลังงานการหมุนที่สูงเกินไปคือ 0.50 kcal/mol (โครงสร้างเสถียร S0) และ 0.66 kcal/mol (โครงสร้างเสถียร S1) ในขณะที่การคำนวณด้วยวิธี CAS(4,4) ให้ผลที่ใกล้เคียงกว่าแต่มีค่าต่ำเกินไปคือ 0.23 kcal/mol (โครงสร้างเสถียร S0) และ 0.28 kcal/mol (โครงสร้างเสถียร S1) แสดงว่าวิธี CAS(4,4) สามารถอธิบายสภาวะเร็วได้ดีกว่าวิธี CIS อันเป็นการย้ำถึงความสำคัญของการมี electron correlation สำหรับระบบในสภาวะเร็ว แต่ทว่าการคำนวณที่ใช้โครงสร้างเสถียรที่สภาวะ S0 ให้จุดต่ำสุดและสูงสุดไม่สอดคล้องกับการทดลอง ในขณะที่การคำนวณที่ใช้โครงสร้างเสถียรที่สภาวะ S1 นั้นให้จุดสูงสุดและต่ำสุดที่ตรงกับการทดลอง แสดงว่าสำหรับ m-fluorotoluene เมื่อถูกเร่งแล้วจะมีการผ่อนคลายโครงสร้างก่อนแล้วจึงเกิดการหมุนหมู่เมทิล หรืออาจพูดได้ว่าเวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายโครงสร้างของ m-fluorotoluene นั้นสั้นกว่าเวลาที่ใช้ในการหมุนหมู่เมทิล และเช่นเดียวกับ o-fluorotoluene ความแตกต่างของศักย์การหมุนหมู่เมทิลที่สภาวะ S0 และ S1 นั้นอธิบายได้จากความแตกต่างทางโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ไม่ใช่เกิดจากการบิดงอของโครงสร้างโมเลกุลดังที่ได้มีผู้เสนอไว้ การสูงขึ้นของกำแพงพลังงานการหมุนที่สภาวะ S1 อาจเนื่องมาจากการสูญเสียความสามารถในการเกิด conjugate ระหว่าง H กับ π อิเล็กตรอนของโครงรูป pseudo-cis เมื่อเทียบกับที่สภาวะ S0



รูปที่ 3 พลังงานการหมุนหมู่เมทิลในหน่วย kcal/mol กับมุม torsion ของ m-fluorotoluene ที่สภาวะ S0 และ S1 คำนวณด้วยวิธีต่างๆ และเบซิส 6-31g*

p-fluorotoluene

จากรูปที่ 4 พบว่าที่สภาวะ S0 การคำนวณด้วยวิธี RHF ให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุดคือ ให้ค่าความสูงของกำแพงพลังงานการหมุนเท่ากับ 0.04 kcal/mol เมื่อเทียบกับค่า 0.05 kcal/mol ที่ได้จากรูปที่ 4 พลังงานการหมุนหมู่เมทิลในหน่วย kcal/mol กับมุม torsion ของ p-fluorotoluene ที่สภาวะ S0 และ S1 คำนวณด้วยวิธีต่างๆ และเบซิส 6-31g* สำหรับที่สภาวะ S1 พบว่าผลการคำนวณด้วยวิธี CIS ที่โครงสร้างเสถียรที่สภาวะ S0 มีผลสอดคล้องกับการทดลองโดยให้ค่าความสูงของกำแพงพลังงานการหมุนเท่ากับ 0.09 kcal/mol ซึ่งเป็นค่าที่เท่ากับค่าจากผลการทดลองพอดี ในขณะที่ถ้าใช้โครงสร้างเสถียรที่สภาวะ S1 พบว่าค่าที่คำนวณได้มีค่าสูงเกินไปเท่ากับ 0.21 kcal/mol (ค่าความสูงของกำแพง



พลังงานการหมุนเหล่านี้แสดงไว้ในตารางที่ 5) แสดงว่าเมื่อ โมเลกุลถูกเร้าแล้วจะเกิดการหมุนของหมู่เมทิลโดยทันทีซึ่งแตกต่างจากกรณีของ *m*-fluorotoluene ข้อที่น่าสังเกตอันหนึ่งคือโดยทั่วไปค่าที่สภาวะ S1 ที่คำนวณด้วยวิธี CIS มักจะมีค่าสูงเกินไปดังในกรณีของ *o*- และ *m*-fluorotoluene แต่ในกรณีของ *p*-fluorotoluene ก็ทำให้ผลที่สอดคล้องกัน ซึ่งอาจแสดงว่าสำหรับ *p*-fluorotoluene แล้วโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์สามารถอธิบายด้วยวิธี HF/CIS ได้ดีเมื่อเทียบกับไอโซเมอร์อื่นๆ ของ fluorotoluene เมื่อพิจารณาโดยละเอียดพบว่า *p*-fluorotoluene ในโครงสร้าง pseudo-trans ($\theta=0^\circ$) และ pseudo-cis ($\theta=60^\circ$) จะมีพลังงานเท่ากันเพราะโครงสร้างทั้ง 2 มีสิ่งแวดล้อมที่เหมือนกัน แต่จะมีสิ่งแวดล้อมแตกต่างจากโครงสร้าง *gauche* ($\theta=30^\circ$) ซึ่งมีพลังงานต่ำที่สุดเนื่องจากไม่มีแรง steric ที่เกิดจาก H ในหมู่เมทิลและ H บนวงแหวนเบนซีน ดังนั้นปัจจัยที่กำหนดค่าแรงแพลังงานการหมุนจึงเป็นแรง steric ล้วนๆ ซึ่งอธิบายได้ดีด้วยวิธี HF/CIS ความแตกต่างกันระหว่างค่าแรงแพลังงานการหมุนหมู่เมทิลของ 2 สภาวะที่น้อยมากก็น่าจะเกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สภาวะ S1 แตกต่างจากที่สภาวะ S0 ไม่มากนักและความแตกต่างทางโครงสร้างนี้ที่มีผลโดยตรงต่อแรงแพลังงานการหมุน

4. สรุปผลการทดลอง

การศึกษาทางทฤษฎีโดยการคำนวณแบบ แอบ อินิซิโอ ด้วยวิธี HF/CIS และ CAS(4,4) สามารถนำมาใช้อธิบายความแตกต่างของค่าพลังงานการหมุนหมู่เมทิลที่สถานะ S0 และ S1 ในโมเลกุลทั้ง 3 คือ o-, m- และ p-fluorotoluene ได้ โดยวิธี CAS(4,4) ให้ผลที่สอดคล้องกับการทดลองที่สุด จากการคำนวณทำให้พบว่าความแตกต่างของค่าพลังงานการหมุนนี้เกิดจากปัจจัยที่แตกต่างกัน ใน o-fluorotoluene ปัจจัยที่กำหนดค่าพลังงานการหมุนที่สถานะ S0 คือแรง steric ระหว่าง H ในหมู่เมทิลกับ F ส่วนที่สถานะ S1 ผลด้านอิเล็กทรอนิกส์ (electronic effect) เป็นปัจจัยกำหนด โดยเป็นไปได้ว่าโครงสร้างแบบ pseudo-cis จะทำให้เกิด conjugation ระหว่าง H กับ π อิเล็กตรอนในวงแหวนฟีนิล ทำให้โมเลกุลมีพลังงานลดต่ำลงมากและเอาชนะแรง steric ได้ ใน m-fluorotoluene แรง steric ดูจะมีบทบาทลดลงเมื่อเทียบกับ o-fluorotoluene ผลด้านอิเล็กทรอนิกส์น่าจะมียุทธศาสตร์มากกว่าในการกำหนดค่าพลังงานการหมุนของทั้ง 2 สถานะ สมมุติฐานนี้อาจยืนยันได้จากการที่ทั้งวิธี CAS(4,4) และ HF/CIS ประมาณค่าค่าพลังงานการหมุนที่สูงเกินไปเมื่อเทียบกับการทดลอง ที่สถานะ S1 ก็เป็นไปได้ว่าโครงสร้างแบบ pseudo-cis น่าจะสูญเสีย π -conjugation เมื่อเทียบกับที่สถานะ S0 ทำให้ผลด้าน steric (steric effect) สำคัญขึ้นอันส่งผลให้มีค่าพลังงานการหมุนที่สูงขึ้น ส่วนใน p-fluorotoluene ปัจจัยด้าน steric นั้นเป็นตัวกำหนดค่านั้นความแตกต่างของค่าพลังงานการหมุนในสถานะ S0 และ S1 จึงน้อยมาก

กิตติกรรมประกาศ

ผู้ทำวิจัยขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณแผ่นดิน ปี 2543 ที่ได้เอื้อเฟื้องบประมาณสำหรับทำวิจัย และขอขอบคุณศูนย์คอมพิวเตอร์มหาวิทยาลัยเวียงนา หน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีคอมพิวเตอร์ และ ศูนย์คอมพิวเตอร์ไทย-ออสเตรเลียเพื่อการศึกษาและวิจัยทางเคมีที่ได้สนับสนุนสิ่งอำนวยความสะดวกด้านคอมพิวเตอร์ต่างๆ

เอกสารอ้างอิง

- [1] Okuyama, K.; Mikami, N.; Ito M. *J. Chem. Phys.* 89 (1985) 5617.
- [2] Zhao, Z.-Q.; Parmenter, C.S.; Moss, D.B.; Bradley, A.J.; Knight, A.E.W.; Owens, K.G. *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6362.
- [3] Takazawa, K.; Fujii, M.; Ito, M. *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 3205.
- [4] Lu, K.-T.; Weinhold, F.; Weisshaar, J.C. *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 6787.
- [5] Richard, E.C.; Walker, R.A.; Weisshaar, J.C. *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4451.