

หัวข้อคุณนิพนธ์	การศึกษาเชิงทฤษฎีของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นของ 2-(2'-ไฮดรอกซีฟีนิล)เบนซอกซาโซลและอนุพันธ์	
ผู้เขียน	นายรัฐวรรณ แดงเงิน	
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (เคมี)	
คณะกรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นาวิ กังวาลย์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นูรภัทร์ อินทรีย์สังวร ดร. ชนิสร เห่งจำปา	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

### บทคัดย่อ

การศึกษาเชิงทฤษฎีของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นของ 2-(2'-ไฮดรอกซีฟีนิล)เบนซอกซาโซล (HBO) และอนุพันธ์ได้ถูกศึกษาโดยวิธีการคำนวณสถิติและการจำลองพลวัตอย่างประสบความสำเร็จ ในส่วนแรกการจำลองพลวัตที่สภาวะกระตุ้นของ HBO อีสระและ HBO ที่มีกลุ่มของน้ำได้ถูกศึกษาจากโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดโดยใช้การคำนวณ RI-ADC(2)/SVP-SV(P) สำหรับ HBO อีสระพบว่า *syn*-HBO เท่านั้นที่สามารถเกิดทอโทเมอไรเซชันในสภาวะกระตุ้นได้ สำหรับ HBO(H<sub>2</sub>O) พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สองแบบแตกต่างกัน คือ การถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น และการถ่ายโอนโปรตอนระหว่างโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้นผ่านโครงข่ายพันธะไฮโดรเจนซึ่งเกิดขึ้นช้ากว่า HBO อีสระ กระบวนการการถ่ายโอนโปรตอนที่เกิดขึ้นช้าในระบบของ HBO(H<sub>2</sub>O) นั้นเกิดจากการแข่งขันระหว่างการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุล ในส่วนที่สองผลของหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอนและรับอิเล็กตรอนของอนุพันธ์ HBO ที่มีผลต่อการดูดกลืนแสงของอินอลและการคายแสงของคีโตด้วยระเบียบวิธีเด้นซิติ์ฟังก์ชันนัล (DFT) และเด้นซิติ์ฟังก์ชันนัลที่ขึ้นกับเวลา (TD-DFT) ได้ถูกศึกษาอย่างเป็นระบบ สำหรับการดูดกลืนแสงของอินอล ค่าสูงสุดของสเปกตรัมของอนุพันธ์ HBO แสดงผลเรดชิฟท์ซึ่งสอดคล้องกับผลต่างของระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ที่น้อยกว่าของ HBO สำหรับการคายแสงของคีโตของอนุพันธ์ HBO พบว่าเป็นแบบเรดชิฟท์ เนื่องจากผลของความสามารถในการรับอิเล็กตรอนที่สูงกว่า HBO ที่ตำแหน่งที่ 6 ของ HBO สารประกอบที่แสดงการคายแสงฟลูออเรสเซนส์เรียงลำดับจากบลูชิฟท์ไปเรดชิฟท์นั้นสามารถจัดเรียงลำดับได้ตามความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของหมู่แทนที่ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจาก

การศึกษาในครั้งนี้ ตัวแทนที่ดีของอนุพันธ์ HBO ที่มีสโตคส์ซิฟท์มากและฉายแสงในช่วงความยาวคลื่นยาวขึ้นคืออนุพันธ์ HBO ที่มีหมู่แทนที่ที่รับอิเล็กตรอนได้ดีที่ตำแหน่งที่ 6 ผลของหมู่แทนที่ที่รับอิเล็กตรอนได้ดีนี้ สามารถส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายใน โมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญสำหรับการตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์ในการประยุกต์ทางชีววิทยา



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

<b>Dissertation Title</b>	Theoretical Studies of Excited-State Proton Transfer Reactions of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole and Its Derivatives	
<b>Author</b>	Mr. Rathawat Daengngern	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
<b>Advisory Committee</b>	Asst. Prof. Dr. Nawee Kungwan	Advisor
	Asst. Prof. Dr. Burapat Inceesungvorn	Co-advisor
	Dr. Chanisorn Ngaojampa	Co-advisor

### ABSTRACT

Theoretical studies of excited-state proton transfer (PT) reactions of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) and its derivatives are successfully investigated using both static and dynamics approaches. In the first part, the excited-state dynamics simulations of free HBO and its hydrated clusters were performed on their lowest energy structures using RI-ADC(2)/SVP-SV(P) level. For free HBO, only *syn*-HBO can undergo tautomerization in the excited state. For HBO(H<sub>2</sub>O), two different pathways have been found; excited-state intramolecular PT and excited-state intermolecular PT through hydrogen-bonded network as the slower one. The slow PT process in HBO(H<sub>2</sub>O) is caused by competition between formations of intra- and intermolecular hydrogen bonds. In the second part, the effect of electron donating and withdrawing substituents of HBO derivatives on the enol absorption and keto emission spectra has been systematically investigated by means of density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) methods at B3LYP/6-311+G\* level. For enol absorption, the maxima of HBO derivatives show red shift corresponding to their lower HOMO-LUMO energy gaps, compared to that of HBO. For keto emission, the red shift was observed in HBO derivatives due to their higher electron withdrawing capability at 6-position of HBO. The compounds exhibiting fluorescence emission ranging from blue to red shift are in the order of increasing the electron-withdrawing ability of substituents. Thus, good candidates of HBO derivatives from this study that give large Stokes shift and

emit in the longer wavelength are HBO derivatives having strong electron-withdrawing substituent at 6-position of HBO. This strong electron-withdrawing effect may facilitate their excited-state intramolecular proton transfer reactions which are crucial characteristics for fluorescent sensors in biological applications.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved