

หัวข้อคุณสมบัติ	การศึกษาทางทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมีเชิงแสงของ 2-(2'-ไฮดรอกซีฟีนิล)เบนซิมิดาโซลและอนุพันธ์ที่เป็นลิข้อมฟลูออเรสเซนซ์	
ผู้เขียน	นายฉัตรพร มโนใจ	
ปริญญา	ปรัชญาคณะศึกษาศาสตร์ (เคมี)	
คณะกรรมการที่ปรึกษา	ผศ. ดร. นาวิ กังวาลย์ ดร. ชนิสร เหง้าจำปา ผศ. ดร. บุรภัทร์ อินทรีสังวร	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้สนใจอนุพันธ์ของ HBX ซึ่งประกอบด้วย 2-(2'-ไฮดรอกซีฟีนิล)เบนซิมิดาโซล (HBI), 2-(2'-ไฮดรอกซีฟีนิล)เบนซอกซาโซล (HBO), 2-(2'-ไฮดรอกซีฟีนิล)เบนโซไทเอโซล (HBT) และ 2-(2'-อะมิโนฟีนิล)เบนโซไทเอโซล (APBT) ซึ่งได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการประยุกต์ที่หลากหลาย เช่น ตัวตรวจสารเรืองแสงในระบบชีวภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการประยุกต์ใช้ในระบบชีวภาพที่ต้องการความไวต่อสิ่งรบกวนและความเฉพาะเจาะจงในการตรวจวัด ความต้องการเหล่านั้นคือมีความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ที่สูง มีค่าสโตริคิฟิคมากและมีความยาวคลื่นของการดูดกลืนและการคายแสงที่ยาว เนื่องจากหากมีการใช้พลังงานการกระตุ้นการคายแสงที่ต่ำจะไม่สามารถทำลายเซลล์เป้าหมายได้ ดังนั้นการออกแบบโมเลกุลซึ่งถูกแทนที่โดยอะตอมไนโตรเจนและผลของหมู่แทนที่บนอนุพันธ์ของ HBX จะถูกนำมาศึกษาในสภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้นโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นและทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ขึ้นกับเวลาที่ B3LYP/6-311+G(d,p) ตามลำดับ

การแทนที่อะตอมไนโตรเจนบนอนุพันธ์ของ HBX ทำให้สเปกตรัมการคายแสงเกิดเรดชิฟท์ซึ่งเป็นผลมาจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนที่ถูกแทนที่ส่งผลกระทบต่อระบบไพคอนจูเกตนอกจากนี้พื้นผิวพลังงานศักย์ของการถ่ายโอนโปรตอนของอนุพันธ์ที่ถูกทำนายการเกิดการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นและโอกาสในการเกิดเป็นไปตามนี้คือ HBT > HBI > HBO โดยอะตอมไนโตรเจนที่แทนที่ในตำแหน่ง 1,4 และ 3,4 ของอนุพันธ์ของ HBX เกิด ESIPY ได้ง่ายกว่าเพราะผล

ของการแทนที่ของไนโตรเจนในตำแหน่งดังกล่าวทำให้พันธะ O-H อ่อนลงและทำให้พันธะ N-H แข็งแรงขึ้นที่สภาวะกระตุ้นส่งผลให้พลังงานด้านการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนต่ำลง

นอกจากนั้นผลของหมู่แทนที่ต่อสเปกตรัมการดูดกลืนและการคายแสงของอนุพันธ์ของ APBT ที่ถูกนำมาศึกษาด้วยหมู่ให้อิเล็กตรอนที่แรงบนวงฟีนิลซึ่งตรงข้ามกับหมู่อะมิโนส่งผลให้เกิดสโตรกชิฟและความยาวคลื่นการคายแสงที่ยาว รวมทั้งอนุพันธ์เหล่านี้ถูกออกแบบให้เหมาะสมก สำหรับทำเป็นตัวตรวจวัดสารเรืองแสง ดังนั้นข้อมูลที่ได้จากการศึกษาทั้งโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติแสงเชิงฟิสิกส์ และโอกาสในการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นจากผลของการแทนที่ด้วยอะตอมไนโตรเจนบนอนุพันธ์ของ HBX และผลของหมู่แทนที่ต่ออนุพันธ์ของ APBT จะเป็นประโยชน์ต่อการออกแบบโมเลกุลที่ใช้เป็นตัวตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Dissertation Title	Theoretical Studies on Photophysical and Photochemical Properties of 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzimidazole and Its Derivatives as Fluorescent Dye	
Author	Mr. Natthaporn Manojai	
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
Advisory Committee	Asst. Prof. Dr. Nawee Kungwan	Advisor
	Dr. Chanisorn Ngaojampa	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Burapat Inceesungvorn	Co-advisor

ABSTRACT

In this research, the attention has been paid on the derivatives of HBX including 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole: HBI, 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole: HBO and 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole: HBT as well as 2-(2'-Aminophenyl)benzothiazole (APBT) which are widely used in various applications such as fluorescent probes in biological systems. Particularly, the application in biological system requires more sensitive and specific dyes. The requirements are high fluorescence intensity, large Stokes' shifts and longer absorption and emission wavelengths in which the low energy excitation and emission cannot damage the target biological systems. Therefore, molecular design on nitrogen heteroatom of HBX derivatives and substituent effect of APBT derivatives were studied in this research. They have been systematically investigated both in ground and excited states using density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) at B3LYP/6-311+G(d,p) level, respectively.

The nitrogen heteroatom substitution of HBX derivatives resulted in the red shift emission spectra, which implies that the lone pair of electron in the substituted nitrogen has the effect on the π -conjugated system. In addition, the potential energy curves (PECs)

on proton transfer coordinates of selected derivatives were used to investigate the occurrence of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) and the chance was found in the following order: HBT > HBI > HBO. The nitrogen heteroatom substituted on 1,4 and 3,4 position of HBX derivatives could easily facilitate the ESIPT process, because the nitrogen substitution makes O–H bond of selected HBX derivatives weaker than those of other derivatives and the hydrogen bond in N–H becomes stronger in excited state, resulting in lower PT barrier.

Furthermore, the substituent effect on the absorption and emission spectra of APBT derivatives was investigated. The substitution of strong electron-donating group on the phenyl ring opposite to the amino group of APBT provide large Stokes' shifts and lower emission wavelengths than those of APBT. Therefore, selected derivatives were suggested as potential candidates for the fluorescent probes. Consequently, the obtained information of the electronic structure, photophysical and photochemical properties as well as the chance of ESIPT of selected derivative is useful for molecular design of fluorescent probes.