

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุลของการถ่ายโอนโปรตอนในสถานะกระตุ้นของ 3-ไฮดรอกซีฟลาโวน โดยมีตัวทำละลายที่มีโปรตอนเป็นตัวช่วย

ผู้เขียน

นางสาว รุสรีนา สาและ

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ. ดร. นาวิ กังวาลย์

บทคัดย่อ

3-ไฮดรอกซีฟลาโวน (3HF) ประกอบด้วยวงฟีนิลเชื่อมติดกับวงแกมมา-ไพโรนและวงฟีนิล ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของฟลาโวนอยด์ พบได้ในกลีบของดอกไม้สีเหลือง โมเลกุลนี้ถูกใช้เป็นตัววัดการเรืองแสงในสารชีวโมเลกุลเนื่องจากมีสมบัติในการถ่ายโอนโปรตอนในสถานะกระตุ้น โดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสงและการถ่ายโอนโปรตอนของ 3HF ได้รับอิทธิพลอย่างมากจากผลของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง 3HF กับตัวทำละลายที่มีขั้ว ส่งผลให้มีฟลูออเรสเซนซ์ที่ต่ำลง ดังนั้นการศึกษาสมบัติเชิงแสงและกระบวนการเกิดการถ่ายโอนโปรตอนของ 3HF กับตัวทำละลายที่มีขั้วจึงมีความสำคัญอย่างมาก ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาทางทฤษฎีในการเกิดการถ่ายโอนโปรตอนทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESPT) ของ 3HF ในตัวทำละลายมีขั้วที่แตกต่างกันคือ เมทานอล, น้ำและแอมโมเนีย โดยใช้วิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัมในแบบระบบสถิตและระบบเชิงพลวัต โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) และทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่ขึ้นกับเวลา (TD-DFT) การคำนวณการดูดกลืนแสงและการคายแสงถูกใช้ในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสง พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของ 3HF กับตัวทำละลายที่มีขั้วมีการเลื่อนไปในทางที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น (red-shift) เมื่อเทียบกับค่าการดูดกลืนแสงของ 3HF ในขณะที่การคายแสงของ 3HF(CH_3OH) และ 3HF(H_2O) มีการเลื่อนไปในทางที่ความยาวคลื่นลดลง (blue-shift) แต่ 3HF(NH_3) มีการเลื่อนไปในทางที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น (red-shift) และผลของโหมดการสั่นของ O-H แสดงให้เห็นว่าพันธะไฮโดรเจนระหว่าง 3HF กับตัวทำละลายมีขั้วแข็งแรงขึ้นในสถานะกระตุ้นซึ่งทำให้เกิดการถ่ายโอนโปรตอนระหว่างโมเลกุล การคำนวณพื้นที่ผิวพลังงานศักย์ของการถ่ายโอนโปรตอน

(PECs) จากโคออร์ดิเนตของการถ่ายโอนโปรตอนซึ่งให้ข้อมูลของพลังงานด้านการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน โดยผลของ PECs นี้ให้เห็นว่าการเกิดการถ่ายโอนโปรตอนเกิดขึ้นที่สภาวะกระตุ้นแต่ไม่สามารถเกิดขึ้นที่สถานะพื้น นอกจากนี้การการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลจะเกิดการแข่งขัน โดยเมื่อเพิ่มความถี่ของตัวทำละลายจะส่งผลให้การเกิดการถ่ายโอนโปรตอนเกิดได้เร็วขึ้น



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Thesis Title	Molecular Dynamic Simulations of Proton Transfer in the Excited State of 3-Hydroxyflavone Assisted by Protic Solvents
Author	Miss Rusrina Salaeh
Degree	Master of Science (Chemistry)
Advisor	Asst. Prof. Dr. Nawee Kungwan

ABSTRACT

3-Hydroxyflavone (3HF), composed of fused phenyl and γ -pyrone rings and a phenyl ring, belongs to a group of flavonoids which are responsible for the yellow color of petals. This molecule has been used as a fluorescent probe for biological molecules because of its four-level photocycle which is driven by excited state proton transfer (ESPT) process. The photophysical change and proton transfer (PT) of 3HF are strongly affected by intermolecular hydrogen-bonded with protic solvent, leading to low fluorescent quantum yield. Therefore, it is very important to study the photophysical property and PT process of 3HF with different protic solvents. In this work, both excited-state intra- and intermolecular proton transfers of 3HF in three difference solvents (methanol, water and ammonia) have been theoretically investigated both static and dynamic calculations using density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) methods. Calculated absorption and emission spectra are used to explain the photophysical change. The simulated absorption spectra of 3HF with protic solvents are red-shifted compared with that of 3HF while the emission spectra of 3HF(CH₃OH) and 3HF(H₂O) are blue-shift but that of 3HF(NH₃) is red-shift. The results of O-H vibrational mode of 3HF with protic solvents indicate that the intermolecular hydrogen bonds are strengthened in excited-state, facilitating excited state intermolecular proton transfer (ESIntraPT) processes. The constructed potential energy curves (PECs)

of PT coordinate in ground and excited states provide information of PT barriers. The results of PECs suggest that PT processes are mostly like to easily occur in the excited-state but not in the ground state. Moreover, both excited state intra- and intermolecular proton transfers can be competitive when increasing the polarity of solvent, resulting in faster proton transfer process. Moreover, both excited state intra- and intermolecular proton transfers can be competitive when increasing the polarity of solvent, resulting in faster proton transfer process.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved