

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับอิทธิพลของโครงสร้างที่ควบคุมการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้นของ 10-ไฮดรอกซีเบนโซ[เอช]ควิโนลีนและอนุพันธ์ที่ใช้เป็นตัววัดเรืองแสง
ผู้เขียน	นางสาววรินทร์ จันทร์เสน
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ. ดร. นาวิ กังวาลย์

### บทคัดย่อ

กระบวนการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (Excited-State Intramolecular Proton Transfer, ESIPT) เป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในทางเคมีและชีววิทยา โดยทั่วไปกระบวนการ ESIPT เกิดในโมเลกุลที่มีหมู่ให้และหมู่รับโปรตอนซึ่งทำให้เกิดกระบวนการคายแสง 10-ไฮดรอกซีเบนโซ[เอช]ควิโนลีน (10-Hydroxybenzo[*h*]quinoline, HBQ) เป็นหนึ่งในโมเลกุลที่สามารถเกิด ESIPT ได้ โมเลกุลนี้ถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดเรืองแสง ตัวตรวจวัดไอโซเมอริซึม และโฟโตสวิตช์ เนื่องจากมีผลต่างของความยาวคลื่นระหว่างการดูดกลืนแสงและการคาย (Stokes-shifted) ที่กว้างและมีความเสถียรเชิงแสง (photostability) ที่สูง โครงสร้าง HBQ ประกอบด้วยกลุ่มของควิโนลีนและฟีนอลซึ่งก่อให้เกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่แข็งแรงช่วยให้เกิดการถ่ายโอนโปรตอนเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้น การปรับเปลี่ยนโครงสร้างของ HBQ ที่ควิโนลีนส่งผลให้คุณสมบัติเชิงแสงเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นในงานวิจัยนี้การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเชิงแสงของอนุพันธ์ HBQ ที่เป็นผลมาจากการปรับเปลี่ยนควิโนลีนและกระบวนการ ESIPT ถูกตรวจสอบโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) และทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่ขึ้นกับเวลา (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT) ที่ระดับ B3LYP/TZVP ผลการคำนวณความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงและการคายแสงถูกนำมาใช้ในการอธิบายสมบัติเชิงแสง พบว่าความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของอนุพันธ์ HBQ เลื่อนไปทางที่มีความยาวคลื่นลดลง (blue shift) เมื่อเทียบกับความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของ HBQ ในขณะที่ความยาวคลื่นการคายแสงเลื่อนไปทางที่มีความยาวคลื่นลดลง ยกเว้นสารประกอบ IPRO และ PRP ที่มีความยาวคลื่นของการคายแสงเพิ่มขึ้น (red shift) อินฟราเรดส

เปกตราของพันธะ O-H ของสารประกอบทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าพันธะ O-H แข็งแรงขึ้นที่สภาวะกระตุ้น (S1) พื้นผิวพลังงานศักย์ (Potential Energy Curves, PECs) ของการถ่ายโอนโปรตอนของสารประกอบทั้งหมดถูกสแกนหาโดยการกำหนดความยาวพันธะ O-H จากผลการคำนวณพบว่ากระบวนการ PT สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่สภาวะกระตุ้น โดยใช้พลังงานด้านการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนค่อนข้างน้อย กลไกการเกิดปฏิกิริยาและเวลาในการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นถูกศึกษาโดยแบบจำลองเชิงพลวัต พบว่าสารประกอบทุกตัวเกิดการถ่ายโอนภายในโปรตอนอย่างรวดเร็วภายในเวลา 100 fs หลังจากเกิดการถ่ายโอนโปรตอนโครงสร้างเกิดการบิดทำให้เกิดกระบวนการลดระดับพลังงานภายใน (Internal Conversion) ผลจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสเปกตรaviolet เล็กทรอนิกส์แต่กระบวนการ ES IPT เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

<b>Thesis Title</b>	Theoretical Study on Influence of Geometries Controlling over the Excited-state Intramolecular Proton Transfer of 10-Hydroxybenzo[ <i>h</i> ]quinoline and Its Derivatives as Fluorescent Probe
<b>Author</b>	Miss Warinthon Chansen
<b>Degree</b>	Master of Science (Chemistry)
<b>Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Nawe Kungwan

### ABSTRACT

Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) process is an important process in chemical and biological systems. ESIPT process generally occurs in molecules having proton donor and proton acceptor, providing four-level photocycle. Among ESIPT molecules, 10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (HBQ) has been used as a radiation hard-scintillator, probe enzyme, and photoswitch based on its highly large Stokes shift between absorption and emission spectra and high photostability. HBQ comprises quinoline and phenol groups which form a strong intramolecular hydrogen bond, facilitating proton transfer upon photoexcitation. The structural modification on quinoline of HBQ greatly change its photophysical properties. Therefore, in this work, the photophysical changes of HBQ derivatives affected by structural modification on quinoline and ESIPT process will be investigated using a hybrid density functional theory (DFT) and its time-dependent DFT (TD-DFT) at B3LYP with TZVP basis set. The calculated absorption and emission spectra are used to describe the photophysical properties. The absorption spectra of HBQ derivatives are blue shifted compared with that of HBQ while their emission spectra are blue-shifted except those of IPRO and PRP compounds are red shifted. The IR spectra of all compounds indicated that the O–H bond are strengthened in excited state ( $S_1$ ) state. The potential energy curves (PECs) of proton transfer (PT) coordinate of all compounds were scanned by fixing O–H bond length. The results show that the PT process in the ground state is not likely to occur, but it is possible in  $S_1$  state with less required PT barrier. On-the-fly dynamics simulations in the  $S_1$  state were employed to

determine reaction mechanisms and the time evolution of the ESIPT reaction. The ESIPT times in all compounds take place in ultrafast time scale (within 100 fs). Once the PT is complete, the internal conversion is initiated by twisted skeleton. The structural changes alter the electronic spectra but do not significantly affect ESIPT of HBQ derivatives.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved