



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพริดีนสำหรับ  
ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์

A theoretical study of photophysical property of tricoumarin-pyridines  
for OLEDs application

นายรัฐวรรณ แดงเงิน

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากทุนอุดหนุนการวิจัย (เงินรายได้) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพริดีนสำหรับ  
ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์

A theoretical study of photophysical property of tricoumarin-pyridines  
for OLEDs application

นายรัฐวรรณ แดงเงิน

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากทุนอุดหนุนการวิจัย (เงินรายได้) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)** การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพริดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์

**แหล่งเงินงบประมาณเงินรายได้** ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 35,000 บาท  
**ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี** ตั้งแต่ 1 ตุลาคม พ.ศ. 2560 ถึง 30 กันยายน พ.ศ. 2561

**ชื่อ-สกุล นายรฐวรธรณ์ แดงเงิน หัวหน้าโครงการ** ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

### บทคัดย่อ

สารเรืองแสงสีน้ำเงินมีประสิทธิภาพต่ำและอายุการใช้งานที่น้อยกว่าสารเรืองแสงสีอื่น ๆ งานวิจัยนี้จึงเป็นการจำลองโครงสร้างของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ เนื่องจากคูมารินมีกลุ่มสารเรืองแสง ที่ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่และเกิดการเรืองแสงขึ้นสำหรับใช้งานในด้าน OLED (Organic light emitting diode) สารประกอบไพริดีนที่ถูกแทนที่ที่ตำแหน่ง 2, 4 และ 6 ยังช่วยให้ระบบสามารถทนความร้อนได้ดีและสามารถเพิ่มระบบ  $\pi$ -คอนจูเกต เพื่อให้ได้สีที่ต้องการ ในการศึกษาทางทฤษฎีจะศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงแสงด้วยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม โดยศึกษาโครงสร้างด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) ทั้งในระบบแก๊ส (Gas phase) และระบบสารละลายคลอโรเบนซีน (Chlorobenzene solution phase) เพื่อเปรียบเทียบผลของหมู่แทนที่และการดูดกลืนแสง พบว่าการคำนวณด้วย TD-B3LYP/6-31G\* ให้ค่าความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองทางปฏิบัติมากที่สุด และจำนวนหน่วยของคูมารินที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการเลื่อนไปทางแดง (Red shift) หรือผลต่างของระดับพลังงาน (Band gap energy) จาก HOMO และ LUMO มีค่าลดลง นอกจากนี้การศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่พบว่าเมื่อแทนที่ด้วยหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอน จะเกิดการเลื่อนไปทางน้ำเงิน (Blue shift) หรือผลต่างของระดับพลังงาน (Band gap energy) จาก HOMO และ LUMO มีค่าเพิ่มขึ้น

**คำสำคัญ :** คูมาริน ฟลูออเรสเซนต์ ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ ไพริดีน

**Research Title:** A theoretical study of photophysical property of tricoumarin-pyridines for OLEDs application

**Researcher:** Mr. Rathawat Daengngern

**Faculty:** Science **Department:** Chemistry

## ABSTRACT

Organic light emitting diodes giving fluorescence have been intensively studied. Most of blue fluorescence spectra might show inherently low efficiency and short lifetime. Since substituted coumarin combined with the pyridine moieties play a significant role in making these structures more stable caused by electronic delocalization on their electronic structures. Substituted-pyridine (different coumarin moieties) can be used to improve efficiency of thermal stability and added  $\pi$ -conjugated rings for fluorescence tuning. In this work, 2,4,6-tricoumarin-pyridine and their derivatives have been systematically investigated using DFT calculations. Our results revealed that the simulated UV/Vis spectrum at TD-B3LYP/6-31G\* level of theory gives a good agreement with the experimental data. Increasing more substituted coumarin units gives red-shifted emission or lower band gap energy from HOMO to LUMO and electron donor substitution groups give blue-shifted emission or higher band gap energy from HOMO to LUMO.

**Keywords :** Coumarin, Fluorescence, Organic light emitting diode, Pyridine

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.การุณย์ สาดอ่อนและดร.พัชราภรณ์ วีระชวณะศักดิ์ ที่ให้คำแนะนำการวิจัยครั้งนี้ และขอขอบคุณนางสาวพิชญานิน ริวบำรุงและนางสาววิมลสิริ ศรีโพธิ์ชัย สำหรับการทำวิจัยภายใต้โครงการพิเศษ ปีการศึกษา 2561

ทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินรายได้) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 เลขที่สัญญา 2561-01-05-54

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ: เนคเทค ที่ให้การสนับสนุนทรัพยากรคำนวณจากภาควิชาโครงสร้างพื้นฐานระดับชาติด้าน e-Science URL: <http://www.e-science.in.th> เพื่อเป็นเครื่องมือในการทำงานวิจัย ทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยบรรลุตามวัตถุประสงค์ที่กำหนดไว้ได้อย่างครบถ้วน

นายรัฐวรรณ แดงเงิน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	5
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	6
1.5 คำสำคัญของการวิจัย.....	6
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>7</b>
2.1 หลักการเรืองแสงของโมเลกุล.....	7
2.2 Light absorption.....	7
2.3 Fluorescence.....	8
2.4 อิทธิพลของตัวทำละลาย.....	9
2.5 ทบทวนวรรณกรรม.....	9
<b>บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>11</b>
3.1 ทบทวนวรรณกรรม.....	11
3.2 การหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นด้วยการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์.....	11
3.3 การคำนวณ UV/Vis absorption spectra ในระบบแก๊สและสารละลายคลอโรเบนซีน.....	12
3.4 หาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะกระตุ้น เพื่อใช้เป็นตัวตั้งต้นในการพิจารณา Emission.....	12
3.5 คำนวณ Fluorescence โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณคือ TD-B3LYP/6-31G*.....	12
3.6 วิเคราะห์ผล.....	12
3.7 สรุปผลการทดลอง.....	12
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัย.....</b>	<b>13</b>
4.1 ทาระเบียบวิธีการคำนวณที่เหมาะสมในการคำนวณ.....	13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 คำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้น.....	14
4.3 อิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมาริน.....	19
4.4 อิทธิพลของหมู่แทนที่.....	21
4.5 ผลต่างพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุล.....	23
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>31</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	31
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	31
<b>บทที่ 6 สรุปผลผลิตงานวิจัย.....</b>	<b>32</b>
<b>บรรณานุกรม.....</b>	<b>33</b>
<b>ภาคผนวก.....</b>	<b>35</b>
ภาคผนวก ก หนังสือบทคัดย่อ.....	36
ภาคผนวก ข ไปสเตอร์.....	37
ภาคผนวก ค ตารางสรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย.....	38
<b>สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย.....</b>	<b>39</b>
<b>ประวัตินักวิจัย.....</b>	<b>40</b>

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 แสดงข้อมูลเปรียบเทียบระหว่างระเบียบวิธี TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBE0 ของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพรีดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่.....	14
4.2 แสดงขนาดของมุมของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส.....	16
4.3 แสดงค่าความยาวพันธะของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส.....	17
4.4 แสดงขนาดมุมไดฮีดรัลของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส.....	18
4.5 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C.....	20
4.6 แสดงค่าการคายพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C.....	21
4.7 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E.....	22
4.8 แสดงค่าการคายพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E.....	23
4.9 แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโครงสร้าง 1A 1B 1C 1D และ 1E ในสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นในระบบแก๊ส.....	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 แสดงองค์ประกอบของจอ OLED.....	1
1.2 คูมาริน (Coumarin).....	2
1.3 ไพริดีน (Pyridine).....	2
1.4 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน (เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน เมทิล และเมทอกซี).....	3
1.5 แสดงโครงสร้าง (1A) 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน (1B) 2,6-ไดคูมาริน-ไพริดีน และ (1C) 2-คูมาริน-ไพริดีน.....	4
1.6 โครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่แทนที่ตำแหน่ง C-7 ได้แก่ (1A) ไฮโดรเจน (1D) เมทอกซี และ (1E) เมทิล.....	5
2.1 Jablonski diagram.....	7
2.2 ทฤษฎีวงล้อสี่.....	8
2.3 แสดงวิธีการสังเคราะห์สารประกอบไพริดีนที่ถูกละลายที่ตำแหน่ง 2,4 และ 6.....	10
3.1 โครงสร้างสามมิติของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน.....	11
3.2 โปรแกรม GaussView 5.0.....	11
3.3 โปรแกรม Gaussian 09W.....	11
4.1 ตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่ประกอบด้วย Unit 1-3 (เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน เมทิล และเมทอกซี).....	15
4.2 แสดงมุมไดฮีดรัลของแต่ละหน่วย.....	18
4.3 แสดงค่าความยาวคลื่นของ Absorption และ Fluorescence ในระบบแก๊สของโครงสร้าง 1A (3 units) 1B (2 units) และ 1C (1 unit) ตามลำดับ.....	19
4.4 แสดงค่าความยาวคลื่นของ Absorption และ Fluorescence ในระบบแก๊สของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E ตามลำดับ.....	21
4.5 แสดงผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C ในระบบแก๊ส.....	24
4.6 แผนภาพผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C ในระบบแก๊ส.....	24
4.7 แสดงผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E ในระบบแก๊ส.....	25
4.8 แผนภาพผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E ในระบบแก๊ส.....	26
4.9 แสดงผลต่างออร์บิทัลเชิงมุมของโครงสร้าง 1A-1E ในระบบแก๊ส.....	29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

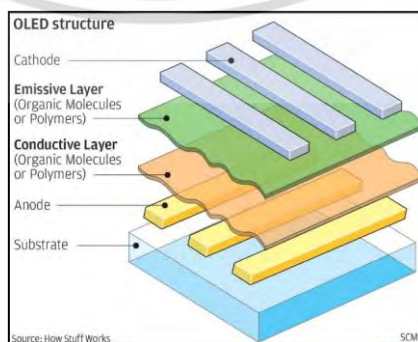
# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีการนำเทคโนโลยีมาพัฒนาจอแสดงผลของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น จอโทรทัศน์ จอคอมพิวเตอร์และสมาร์ทโฟนให้มีประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น เพื่อให้ได้ภาพและสีที่คมชัดสว่างสดใส รวมถึงในแง่ของการประหยัดพลังงานอีกด้วย เมื่อหลายปีที่ผ่านมาจอแสดงผลเทคโนโลยีไดโอดเรืองแสงที่เป็นสารอินทรีย์ Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) เริ่มเข้ามามีบทบาทมากขึ้น เพื่อทดแทนจุดด้อยของเทคโนโลยีแบบเก่า เช่น จอแสดงผลแบบ Light Emitting Diode (LED) โดยเทคโนโลยี OLED มีจุดเด่นคือ จอแสดงผลจะมีลักษณะคล้ายแผ่นฟิล์ม มีความบางและน้ำหนักเบามากขึ้น มีสารอินทรีย์เป็นส่วนประกอบที่ทำให้เกิดการเรืองแสงในไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ ซึ่งสามารถเปล่งแสงได้เองเมื่อได้รับพลังงานไฟฟ้า เรียกว่า กระบวนการอิเล็กโทรลูมิเนสเซนส์ (Electroluminescence) สามารถช่วยลดขั้นตอนการทำงานที่ซับซ้อนลงไป เช่น ไม่จำเป็นต้องใช้ Backlight ในการฉายแสงด้านหลังจอแสดงผล ทำให้ประหยัดแสงในจุดที่เป็นสีดำและช่วยแสดงภาพที่เป็นสีดำได้คมชัดมากขึ้น จึงทำให้จอแสดงผล OLED สามารถประหยัดพลังงานของอุปกรณ์และประหยัดค่าไฟได้ รวมทั้งจอ OLED มีมุมมองที่กว้าง 180 องศาประกอบกับความหนาที่น้อยกว่าจอแสดงผลแบบเก่า เช่น LCD และ LED ทำให้สามารถแสดงภาพในขณะที่จอโค้งงอได้ การผลิตไดโอดประเภทที่มีชั้นสารเรืองแสงเป็นสารประกอบอินทรีย์มีค่าใช้จ่ายน้อยกว่าหลอดไดโอดเรืองแสงที่เป็นสารอนินทรีย์ ทำให้ต้นทุนในการผลิตต่ำลง

ซึ่งหลักการทำงาน OLED นั้น เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าผ่านขั้วแคโทดและแอโนด กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขั้วแคโทดจะรับอิเล็กตรอนจากแหล่งพลังงานทำให้ Emissive Layer มีประจุลบ ในขณะที่ขั้วแอโนดจะมีอิเล็กตรอนหลุดออกมาและกลายเป็นหลุมประจุบวก โดยหลุมประจุบวกสามารถเคลื่อนที่ได้มากกว่าอิเล็กตรอนจึงเกิดการกระโดดข้ามจาก Conductive Layer ไปยัง Emissive Layer เมื่อหลุมที่มีประจุบวก (Hole) เจอกับอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอีกครั้งจะเกิดการระเบิดพลังงานออกมาเป็นอนุภาคของแสง เรียกว่า โฟตอน ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นหลายครั้งในหนึ่งวินาที และ OLED จะเปล่งแสงอย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน

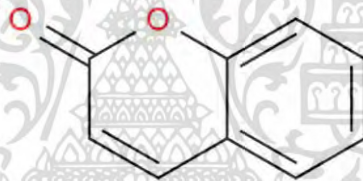


รูปที่ 1.1 แสดงองค์ประกอบของจอ OLED [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

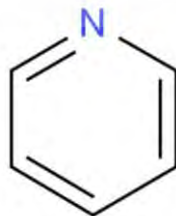
โดยสารเคมีที่ใช้เคลือบ Emissive Layer มีหลากหลายชนิด ขึ้นอยู่กับช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการให้เกิดสี โดยองค์ประกอบหลักจะมีหมู่เรืองแสงหรือ Fluorophore ที่มักประกอบด้วยโครงสร้างอะโรมาติกหรือมีลักษณะเป็นวงมีจำนวนพันธะ  $\pi$  สูง เพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและเกิดการเรืองแสงออกมา

จากสารเรืองแสงอินทรีย์ที่นำมาใช้มีหลากหลายชนิดมาก อาทิเช่น Polyfluorene Flavine Rhodamine Curcumin Thioindigo Coumarin ฯลฯ คูมาริน (Coumarin;  $C_9H_6O_2$ ) เป็นสารเรืองแสงอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว คูมารินจัดเป็น Lactone glycosides สารกลุ่มนี้มักจะเรืองแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตได้สีต่าง ๆ มีฤทธิ์ป้องกันการแข็งตัวของเลือด รักษาโรคหอบหืด ลดภาวะการบวม น้ำเหลือง อนุพันธ์ของคูมารินเป็นสารประกอบทางชีวภาพมีสารหลายชนิดได้รับการยอมรับว่าเป็นโครงสร้างที่โดดเด่นในด้านการวิจัยยาและเซ็นเซอร์วงจรอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งวงคูมารินแลคโตน (Coumarin lactone หรือ Coumarin) ยังประกอบด้วยพันธะคู่ที่มีระบบ  $\pi$ -คอนจูเกต มีสารประกอบคูมารินที่มีสมบัติจำเพาะเพิ่มขึ้นจำนวนมากอันเนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน นี้ทำให้เกิดสารที่มีประโยชน์ในเทคโนโลยีต่าง ๆ โดยคูมารินนั้นมักเป็นที่รู้จักใน organic fluorescent chromophores และยังมีการใช้งานที่หลากหลาย เช่น Laser Dyes, Fluorescent pH Indicators, Selective Turn-On Fluorescent Sensor For Material Ions, Liquid Crystal และ OLED เนื่องจากลักษณะของคูมารินนั้นในมี emission yield ที่สูง มี Photostability ที่ดีมากและมีการขยายช่วงของสเปกตรัม



รูปที่ 1.2 คูมาริน (Coumarin)

ไพริดีน (Pyridine;  $C_5H_5N$ ) เป็นสารประกอบอินทรีย์เป็นสารประกอบ Heterocyclic หกตัวที่มีอะตอมไนโตรเจนเฮเทอโร สามารถถือได้ว่าเป็นสารประกอบที่โมเลกุลเบนซีน (CH) เบนซีนถูกแทนที่ด้วย N ดังนั้นจึงเรียกว่าไนโตรเจนเบนซีนเป็นของเหลวที่ไม่มีสีหรือเป็นสีเหลืองและมีกลิ่นเหม็น Pyridine และ Homologues พบในนาร์, ถ่านหิน, น้ำมันดิบ, น้ำมันหินดินดานและปิโตรเลียม Pyridine ใช้เป็นสารทำละลายสำหรับสีและยาง ใช้เป็นสารตัวกลางในการผลิตเภสัชภัณฑ์ สีย้อม สารกำจัดศัตรูพืช การตกแต่งสิ่งทอและสารเคมีอื่น ๆ รวมทั้งใช้เป็นสารแต่งกลิ่น



รูปที่ 1.3 ไพริดีน (Pyridine)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

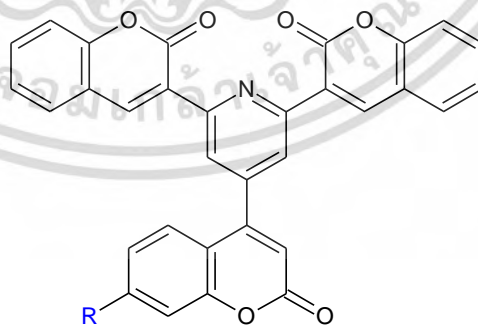
สารประกอบไพรีดีน (Pyridine) ที่มีหมู่แทนที่ได้รับความสนใจอย่างมากในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาเนื่องจากเหมาะสมกับทางด้านเภสัชกรรมต่าง ๆ ทำให้เป็นที่น่าสนใจในการสังเคราะห์สารประกอบไพรีดีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 2 4 และ 6 นอกจากนี้การมีความเสถียรทางอุณหภูมิที่ต่ำมากของ สารประกอบดังกล่าวยังได้รับความสนใจในการใช้งานเป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์โพลิเมอร์บางและ Organometallic polymers โดยเฉพาะอย่างยิ่งหมู่แทนที่ที่เป็นวงคอนจูเกตที่ตำแหน่ง 2 และ 6 ของไพรีดีนที่อยู่ตรงกลางจะสร้าง Nanoscale supramolecular architectures ซึ่งในจุดที่สำคัญต่าง ๆ ของทั้งคูมารินและไพรีดีนในสารฟอสโฟริลีนอินทรีย์และเซลล์แสงอาทิตย์นั้นคุ่มค่าที่จะนำระบบ Heterocyclic ทั้งสองระบบมารวมกันในสารประกอบแบบ Single hybrid จากการสังเคราะห์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการสังเคราะห์คูมารินที่ไปแทนที่ไพรีดีนรูปแบบต่าง ๆ ซึ่งสารประกอบทั้งหมดได้ถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์และยืนยันด้วย IR <sup>1</sup>H NMR และ ESI-Mass analysis เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของโครงสร้างสารประกอบ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพรีดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ โดยการใช้คอมพิวเตอร์ในการคำนวณทางเคมีควอนตัม เพื่อศึกษาสมบัติการเรืองแสงของสารประกอบนี้ เพื่อสามารถเป็นข้อมูลในการเป็นตัวเลือกในการใช้งานสำหรับการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์และใช้เป็นข้อมูลศึกษาในโครงสร้างโมเลกุลหรือสารประกอบที่คล้ายคลึงกันได้

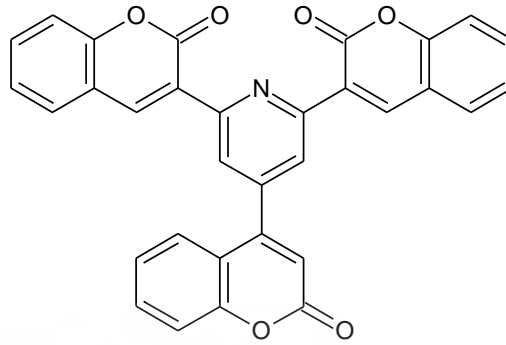
## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาระเบียบวิธีที่ให้ผลสอดคล้องกับการทดลอง โดยเปรียบเทียบกับผลการคำนวณทางทฤษฎี
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสมบัติเชิงแสงที่สภาวะกระตุ้นของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพรีดีน

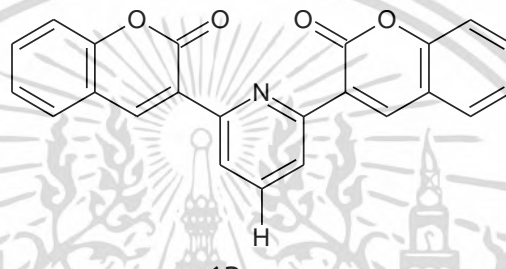


รูปที่ 1.4 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพรีดีน (เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน เมทิล และเมทอกซี)

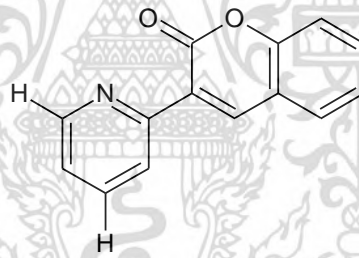
1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของจำนวนหน่วยโมเลกุลคูมารินที่มีผลต่อสมบัติเชิงแสง



1A



1B

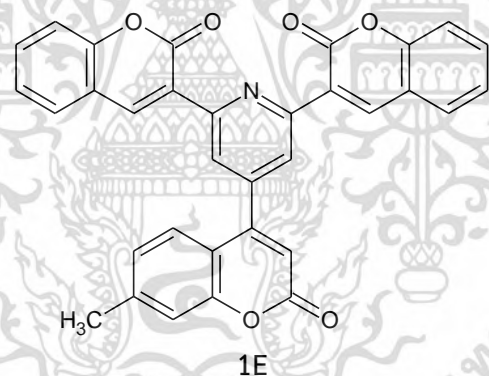
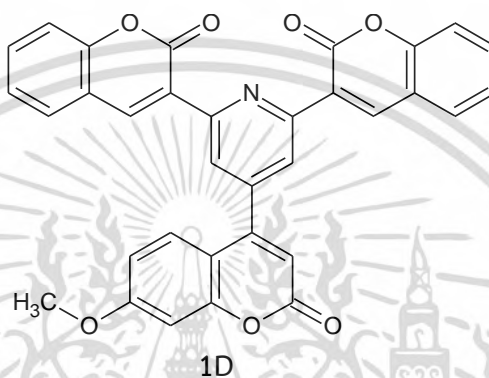
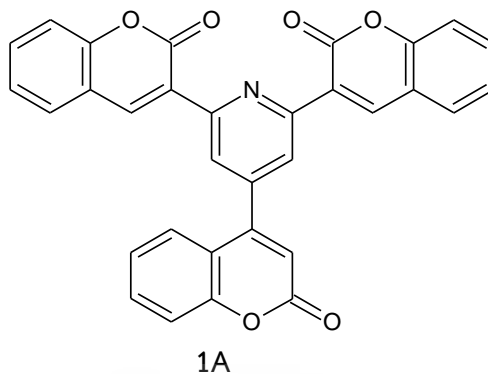


1C

รูปที่ 1.5 แสดงโครงสร้าง (1A) 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน (1B) 2,6-ไดคูมาริน-ไพริดีน และ (1C) 2-คูมาริน-ไพริดีน

1.2.4 เพื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ตำแหน่งที่ C-7 ในโมเลกุลคูมารินที่มีผลต่อ Optical band gap

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.6 โครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่แทนที่ตำแหน่ง C-7 ได้แก่ (1A) ไฮโดรเจน (1D) เมทอกซี และ (1E) เมทิล

### 1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) 3 วิธีคือ B3LYP, M06 และ PBE0 ทั้งในระบบแก๊สและระบบสารละลายคลอโรเบนซีนของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน
- 1.3.2 ศึกษาในระบบแก๊สและสารละลายคลอโรเบนซีน
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติเชิงแสงจากหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันในตำแหน่ง C-7 เช่น เมทิลและเมทอกซี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.4.1 เตรียมโครงสร้าง 3 มิติของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ฟิรีตินและอนุพันธ์เพื่อใช้ในการคำนวณทางเคมีควอนตัม
- 1.4.2 สารกลุ่มไตรคูมาริน-ฟิรีตินจะถูกนำมาหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้น (Ground-state optimized structures) ด้วยระเบียบวิธีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory) ในแบบต่างๆ เช่น B3LYP, PBE0, M06 เป็นต้น โดยใช้โปรแกรม Gaussian 09 เมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นแล้วจะนำโครงสร้างนี้ไปพิจารณาการดูดกลืนแสงด้วยระเบียบวิธีเดียวกัน
- 1.4.3 สำหรับการเลือกฟังก์ชันความหนาแน่นที่เหมาะสมกับระบบ จะเลือกจากค่าความยาวคลื่นที่ได้จากการคำนวณที่มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุดและใช้เป็นวิธีการคำนวณนั้นเป็นในการคำนวณหลักสำหรับการศึกษาอนุพันธ์ของไตรคูมาริน-ฟิรีติน
- 1.4.4 วิเคราะห์ผล อภิปรายผลและสรุปองค์ความรู้
- 1.4.5 เผยแพร่งานวิจัยสู่สาธารณะในงานประชุมระดับนานาชาติ เช่น PACCON

#### 1.5 คำสำคัญของการวิจัย

คูมาริน ฟลูออเรสเซนต์ ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ ฟิรีติน

#### 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 สามารถทำนายผลจากการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ก่อนปฏิบัติการทดลองสังเคราะห์จริงในห้องปฏิบัติการ หรือยืนยันผลการทดลองที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ได้
- 1.6.2 สามารถให้ข้อมูลสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงเพื่อเป็นแนวทางในการใช้งานสำหรับการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์และสามารถใช้เป็นองค์ความรู้สำหรับการศึกษาเพิ่มเติมในโครงสร้างโมเลกุลที่คล้ายคลึงกัน
- 1.6.3 สามารถลดค่าใช้จ่ายจากการทดลองที่ผิดพลาด ทำให้ไม่สูญเสียสารเคมีอย่างสูญเปล่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

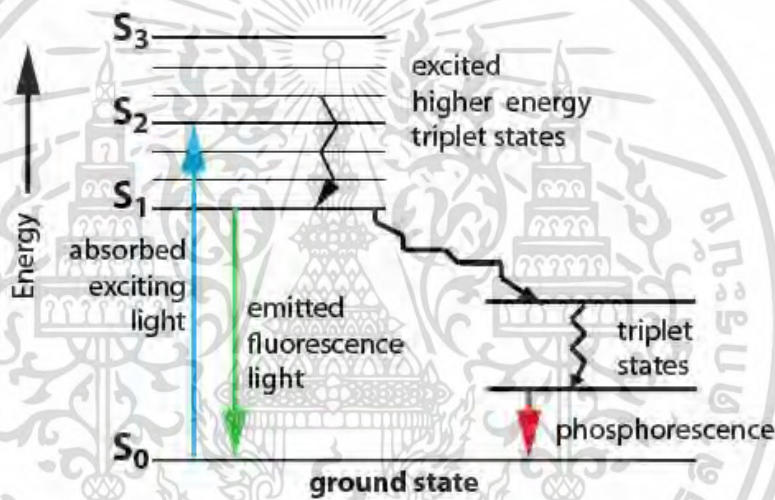
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 หลักการเรืองแสงของโมเลกุล

Electroluminescence เป็นการเรืองแสงที่เกิดจากการให้ศักย์ไฟฟ้า เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานไฟฟ้า จะเกิดการดูดกลืนและคายพลังงานส่วนเกินออกมา

การเรืองแสง (Fluorescence) ของโมเลกุลเกิดขึ้นตาม Jablonski diagram ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงาน อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากสถานะพื้นขึ้นไปยังสถานะกระตุ้นซึ่งเป็นระดับพลังงานที่สูงกว่า เกิดการดูดกลืนพลังงาน (Absorption)



รูปที่ 2.1 Jablonski diagram [2]

หลังจากนั้นจะเกิดปรากฏการณ์ Vibrational relaxation คือ เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนจะเกิดการสั่นและสูญเสียพลังงานออกไป ทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนโมเลกุลลดต่ำลงและเกิด Internal conversion หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจึงตกกลับสู่สถานะพื้นโดยเกิดการปลดปล่อย (Emission) พลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของแสง [3]

#### 2.2 Light absorption

การมองเห็นสีของสสารเกิดจากการที่สสารดูดกลืนพลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน ถ้าการดูดกลืนอยู่ในช่วง UV/Vis หรือที่ความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร จะมองเห็นสีที่อยู่ตรงข้ามของสีที่ถูกดูดกลืนตามทฤษฎีวงล้อสี (รูปที่ 2.2) หากเกิดการดูดกลืนทุกช่วงความยาวคลื่น UV-Vis จะมองเห็นสีดำและหากไม่เกิดการดูดกลืนจะมองเห็นเป็นสีขาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ทฤษฎีวงล้อสี [4]

### หมู่โครโมฟอร์และออกโซโครม

สารที่ให้สีได้จะมีหมู่โครโมฟอร์ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีลักษณะเฉพาะคือ มีระบบ  $\pi$ -คอนจูเกต ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่สลับไปมาได้ และเกิดการดูดกลืนแสงในช่วง UV/Vis จึงทำให้โมเลกุลนั้นมีสี

ออกโซโครมเป็นหมู่ที่มีอิทธิพลต่อโครโมฟอร์ โดยส่งผลต่อการเพิ่ม-ลดความยาวคลื่นหรืออาจส่งผลต่อปริมาณการดูดกลืนแสง มีทั้งหมด 4 ปรากฏการณ์ ได้แก่

1. Bathochromic shift หรือ Red shift เกิดจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางสเปกตรัมสีแดง ส่งผลให้มี  $\lambda_{\max}$  มากขึ้น
2. Hypsochromic shift หรือ Blue shift เกิดจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางสเปกตรัมสีน้ำเงิน ส่งผลให้มี  $\lambda_{\max}$  ลดลง
3. Hyperchromic shift เป็นปรากฏการณ์ที่สารเกิดการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า  $\epsilon_{\max}$  มากขึ้น
4. Hypochromic shift เป็นปรากฏการณ์ที่สารเกิดการดูดกลืนแสงน้อยลง ส่งผลให้ค่า  $\epsilon_{\max}$  ลดลง

### 2.3 Fluorescence

#### Quantum yield

Fluorescence quantum yield ( $\phi_f$ ) บ่งบอกถึงความสามารถในการเรืองแสง

$$\phi_f = \text{จำนวนโฟตอนที่คายพลังงาน/จำนวนโฟตอนที่ดูดกลืนพลังงาน}$$

ตัวอย่างเช่น  $\phi_f = 0.80$  หมายถึงหลังจากการดูดกลืนของโฟตอน มีโมเลกุล 80 เปอร์เซ็นต์ที่สามารถปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปแบบของการเรืองแสงได้ โดยสารที่ไม่เกิดการเรืองแสงจะมีค่า Quantum yield = 0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 อิทธิพลของตัวทำละลาย

ชนิดของตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อการเกิด Red shift หรือ Blue shift ซึ่งขึ้นกับธรรมชาติของตัวทำละลายและหมู่โครโมฟอร์ เมื่อเปลี่ยนเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วมากขึ้นจะทำให้เกิด Red shift หรือความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น [5] ความเข้มข้นของตัวทำละลายก็ส่งผลต่อค่าการดูดกลืนเช่นกัน โดยค่าการดูดกลืนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย ตามกฎของ Beer-Lambert

$$A = \epsilon cl$$

เมื่อ A = absorbance,  $\epsilon$  = molar absorptivity และ l = light distance

## 2.5 ทบทวนวรรณกรรม

การศึกษาวิจัยโมเลกุลเรืองแสงในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ ได้ถูกพัฒนามาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้โครงสร้างมีความเสถียรและสมบัติจำเพาะเจาะจงต่อการใช้งานมากขึ้นสำหรับใช้ประโยชน์ในหลากหลายด้าน เช่น Fluorescent probe สำหรับตรวจจับไอออน [6] Laser dyes [7] และไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ [8]

คูมารินและอนุพันธ์มักมีการใช้งานในด้านชีววิทยาเป็นหลัก โดยกลุ่มผู้วิจัย Annenkov. et al. (2019) ได้ทำการพัฒนาคูมารินที่มีประสิทธิภาพเป็นสารเรืองแสงมาใช้ในวิธี Fluorescence quenching เพื่อตรวจสอบอันตรกิริยาของสารประกอบต่าง ๆ กับโปรตีน [9]

ไพริดีนที่ถูกแทนที่ที่ตำแหน่ง 2,4 และ 6 มีการใช้งานในหลากหลายด้าน ส่วนมากมักเป็นการใช้งานเชิงสมบัติ Photophysical โดยหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 2,4 และ 6 จะมีหน้าที่เสมือนเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนแก่ไนโตรเจนของวงไพริดีนเนื่องจากอยู่ในตำแหน่ง Ortho กับ Para โดยไพริดีนที่เกิดการคอนจูเกตกับ Heteroatom ที่มี Electron-donating resonance effects สามารถจัดอยู่ในประเภท Meropolymethine dye ซึ่งมีความน่าสนใจเป็นพิเศษเนื่องจากสมบัติ Solvatochromic คือความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเมื่ออยู่ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน [10]

Manojai. et al. (2017) ได้ทำการศึกษาสมบัติทางเชิงแสงของ 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole และอนุพันธ์เพื่อเป็นสีย้อมเรืองแสง โดยใช้การคำนวณทางคอมพิวเตอร์ Density Functional Theory (DFT) และ Time-dependent DFT (TD-DFT) โดยเลือกวิธีที่เหมาะสมคือ 6-311+G(d,p) เพื่อใช้ในการหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดและทำนายผลการดูดกลืนแสง ซึ่งมีประโยชน์สำหรับการคัดเลือกสารประกอบและยังสามารถให้ข้อมูลเพิ่มเติมนอกเหนือจากการทำการทดลองได้ [11]

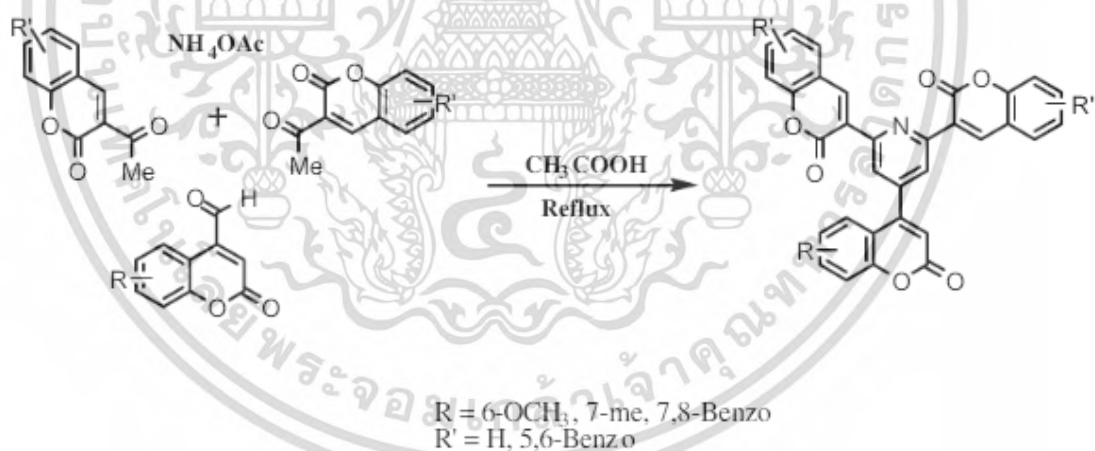
Daengngern. et al. (2015) ได้ทำการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางแสงของ 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) และอนุพันธ์ที่สภาวะกระตุ้นของกระบวนการถ่ายโอนโปรตอนระหว่างโมเลกุล พบว่า ในรูปของอินอล การดูดกลืนแสงของอนุพันธ์ของ HBO ที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนเป็นหมู่แทนที่จะทำให้เกิดการ Red shift ซึ่งสัมพันธ์กับค่าผลต่างระหว่างพลังงาน HOMO และ LUMO ที่ต่ำกว่าโมเลกุล HBO ปกติ สำหรับการคายแสงจะเกิดในรูปของคีโต HBO ที่มีหมู่ให้และหมู่ดึงที่ตำแหน่งที่ 4 ของวงฟีนอลหรือมีหมู่ดึงที่ตำแหน่งที่ 6 บน Benzoxazole จะทำให้เกิด Blue shift [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Stane Pajk. (2014) ได้ทำการศึกษาระยะการสังเคราะห์และสมบัติการเรืองแสงของอนุพันธ์ของ 7-(Diethylamino)coumarin ที่ไวต่อแสงในสภาพแวดล้อม พบว่า จากการทดลองสารประกอบที่มีโมเลกุลคูมาริน เป็นหมู่ Fluorophore มี Photostability ที่ดีกว่า NBD fluorophore ซึ่งการมีสมบัติทางแสงที่ดี มีค่าสัมประสิทธิ์ Molar extinction และ Quantum yield ที่สูงจึงเหมาะสมเป็นตัวไวต่อแสงในสภาพแวดล้อม [13]

Tarsang. et al. (2016) ได้ทำการศึกษารูปแบบการต่อหมู่แทนที่ที่มีผลต่อสมบัติเชิงแสงของอนุพันธ์ของ benzobis(thiadiazole) ที่ทำให้ได้แสงช่วง NIR พบว่าการต่อแบบหัวต่อหางส่งผลให้มุมไดฮีดรัลเปลี่ยนแปลง ประมาณ 1 องศา ในขณะที่การต่อแบบหางต่อหางส่งผลให้มุมไดฮีดรัลเปลี่ยนแปลงประมาณ 50 องศา ซึ่งทำให้เกิด Blue shift มากขึ้น [14]

กลุ่มผู้วิจัย Naik. et al. (2017) ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุลไตรคูมาริน-ไพริดีน ที่มีหมู่แทนที่แตกต่างกัน โดยใช้สารตั้งต้น 4-Formyl coumarins และ Substituted 3-acetylcoumarin กับ Ammonium acetate ใน Acetic acid ทำการรีฟลักซ์และปั่นกวนเป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง จากนั้นกรองผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ นำมาล้างด้วยเอทานอลเย็นและตามด้วยน้ำ ทำให้แห้งและตกผลึกซ้ำด้วยเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ จากผลการทดสอบด้วยวิธี Thermal gravimetric analysis (TGA) พบว่าอนุพันธ์ของคูมารินสามารถทนความร้อนได้ดี มีการคำนวณน้ำหนักหายไปน้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 290-370 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเหมาะสมต่อการใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่อาจมีความร้อนเกิดขึ้น [15]



ภาพที่ 2.3 แสดงวิธีการสังเคราะห์สารประกอบไพริดีนที่ถูกแทนที่ที่ตำแหน่ง 2,4 และ6

ได้ทำการศึกษาเชิงทฤษฎีของการเรืองแสงของโมเลกุล 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน ที่มีหมู่แทนที่แตกต่างกัน โดยกำหนดหมู่ออกโซโครมเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนเพื่อให้เกิด Electron delocalization ได้ดีขึ้น ทำทั้งในสภาวะก๊าซและสารละลายคลอโรเบนซีน โดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วย B3LYP/6-31G\* เพื่อยืนยันผลและลดเวลาในการทดลองให้เป็นประโยชน์กับผู้สนใจศึกษาต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

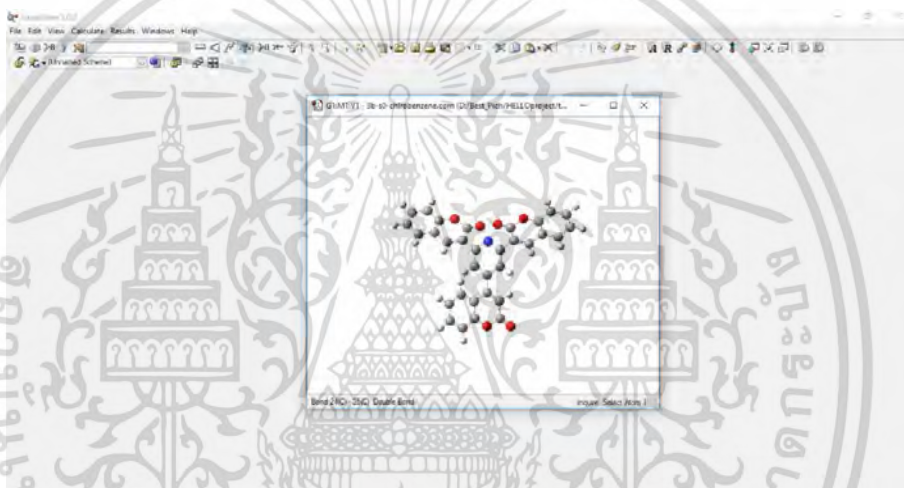
### วิธีดำเนินการวิจัย

การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงของไตรคูมาริน-ไพริดีน และอนุพันธ์ทั้งในระบบแก๊สและสารละลาย โดยมีขั้นตอนดังนี้

#### 3.1 ทบทวนวรรณกรรม

#### 3.2 การหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นด้วยการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

3.2.1 สร้างโครงสร้างสามมิติที่ตรงกับที่แสดงอยู่ในวรรณกรรม ดังรูปตัวอย่างที่ 3.1 โดยใช้โปรแกรม GaussView 5.0 (รูปที่ 3.2)



รูปที่ 3.1 โครงสร้างสามมิติของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน



รูปที่ 3.2 โปรแกรม GaussView 5.0

3.2.2 หาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด (Geometry optimization) เป็นการปรับโครงสร้างของโมเลกุลระบบแก๊ส โดยระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) ได้แก่ B3LYP M06 และPBE0 ด้วยโปรแกรม Gaussian 09W (รูปที่ 3.3)



รูปที่ 3.3 โปรแกรม Gaussian 09W

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.3 เมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้น นำโครงสร้างเหล่านั้นมาวิเคราะห์ตัวแปรต่าง ๆ ของโครงสร้าง เช่น พลังงาน มุมพันธะ ความยาวพันธะ ทิศทาง และระนาบการบิดของโมเลกุล เพื่อให้มีค่าพลังงานต่ำที่สุดซึ่งเป็นสถานะที่โครงสร้างโมเลกุลนี้จะเสถียรคงอยู่ได้

### 3.3 การคำนวณ UV/Vis absorption spectra ในระบบแก๊สและสารละลายคลอโรเบนซีน

3.3.1 นำโครงสร้างที่ได้จาก 2.2 มาใช้เป็นโครงสร้างเริ่มต้นในการคำนวณ UV/Vis absorption ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G\*

3.3.2 เปรียบเทียบค่า UV/Vis ที่ได้จากวิธีการต่าง ๆ เพื่อเปรียบเทียบกับการทดลองที่ความยาวคลื่น 352 นาโนเมตร อ้างอิงจากรายงานโดย Naik et al. (2017) ในสารละลายคลอโรเบนซีน)

3.3.3 จากนั้นนำ DFT ที่ให้ค่า  $\lambda_{\max}$  ใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุดมาดำเนินการต่อในขั้นตอนถัดไป

3.3.4 วิเคราะห์ผล โดยการรวบรวมค่าจากการคำนวณค่าการดูดกลืนแสงเพื่อเข้าสู่สถานะกระตุ้น แสดงผลเป็นความยาวคลื่น (นาโนเมตร) พลังงาน (eV) Oscillator strength

### 3.4 หาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะกระตุ้น เพื่อใช้เป็นตัวตั้งต้นในการพิจารณา Emission

### 3.5 คำนวณ Fluorescence โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณคือ TD-B3LYP/6-31G\*

3.5.1 นำโครงสร้างที่ได้จากข้อ 3 มาใช้เป็นโครงสร้างเริ่มต้นในการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G\*

3.5.2 วิเคราะห์ผล โดยการรวบรวมค่าจากการคำนวณค่าการดูดกลืนแสงเพื่อเข้าสู่สถานะกระตุ้น แสดงผลเป็นความยาวคลื่น (นาโนเมตร) พลังงาน (eV) Oscillator strength และ HOMO-LUMO energy gap

### 3.6 วิเคราะห์ผล

### 3.7 สรุปผลการทดลอง

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

การศึกษาวิจัย 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ ได้ศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ โดยจำแนกการศึกษาตามอิทธิพลของจำนวนหน่วยคูมารินที่เพิ่มขึ้นและศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ในโมเลกุลคูมารินที่ตำแหน่ง C-7 ได้แก่ หมู่เมทิลและเมทอกซี ทั้งในสถานะแก๊สและสารละลายคลอโรเบนซีน ทำการวิเคราะห์ตามขั้นตอนในบทที่ 3 อภิปรายผลได้ดังนี้

#### 4.1 ทหาระเบียวิธีการคำนวณที่เหมาะสมในการคำนวณ

ระเบียบวิธีการคำนวณโครงสร้างในทางเคมีควอนตัมมีหลากหลายวิธีด้วยกัน เช่น TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBEO เป็นต้น จากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้น โดยแต่ละวิธีนั้นจะมีสัดส่วนของฟังก์ชันในสมการที่ใช้คำนวณแตกต่างกันไปและจำเป็นต้องตรวจสอบเพื่อเลือกใช้ฟังก์ชันที่มีความเหมาะสมต่อความจำเพาะของระบบกับโครงสร้างที่แตกต่างกันด้วย บางระเบียบวิธีนิยมนำไปใช้กับสารอินทรีย์ โมเลกุลที่มีธาตุโลหะทรานซิชันเป็นองค์ประกอบ โดยระเบียบวิธีที่เหมาะสมจะให้ค่าการคำนวณที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากผลการทดลองและมีความแม่นยำมากกว่า สามารถนำมาใช้เป็นข้อมูลอ้างอิงประกอบหรือทำนายผลการทดลองได้ การทหาระเบียวิธีการคำนวณให้เหมาะสมกับโครงสร้างจึงเป็นขั้นตอนสำคัญที่จะใช้เป็นระเบียบวิธีหลักในการคำนวณโครงสร้างอื่น ๆ ที่เป็นอนุพันธ์ต่อไปด้วย

ข้อมูลเชิงโครงสร้างและสเปกตรัมของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่ ได้นำมาใช้เป็นข้อมูลหลักสำหรับใช้ตรวจสอบระเบียบวิธีที่เหมาะสมและพิจารณาค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากผลการทดลองซึ่งมีความยาวคลื่นของการดูดกลืนอยู่ที่ 352 นาโนเมตร ซึ่งค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนนี้จะใช้เป็นตัวเปรียบเทียบเพื่อหาระเบียวิธีที่เหมาะสมที่สุด จากตารางที่ 4.1 การคำนวณโครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่ ในระบบแก๊สของ 3 ระเบียบวิธี ได้แก่ TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBEO ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption คือ 341 325 และ 324 นาโนเมตร ตามลำดับ มีผลต่างของความยาวคลื่น ( $\Delta\lambda$ ) เมื่อเทียบกับค่าความยาวคลื่นจากผลการทดลอง (352 นาโนเมตร) เท่ากับ 11 27 และ 28 นาโนเมตร ตามลำดับ

นอกจากนี้การคำนวณโครงสร้างข้างต้นในระบบสารละลายคลอโรเบนซีนด้วย 3 ระเบียบวิธีคำนวณเช่นกัน ให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption เท่ากับ 342 331 และ 327 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งผลต่างของความยาวคลื่น ( $\Delta\lambda$ ) เมื่อเทียบกับค่าความยาวคลื่นจากผลการทดลอง ได้แก่ 10 21 และ 25 นาโนเมตร ตามลำดับ จากค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption ของระบบแก๊สและระบบสารละลายคลอโรเบนซีนที่กล่าวมาข้างต้นจะสังเกตเห็นว่าค่าความยาวคลื่น UV/Vis absorption ของระบบสารละลายคลอโรเบนซีนมีค่าที่สูงกว่าของระบบแก๊ส เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน ที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่และสารละลายคลอโรเบนซีนในระบบซึ่งอาจเป็นผลจาก Solvatochromic effect ส่งผลให้ค่าความยาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คลื่นของ UV/Vis absorption มีค่าสูงขึ้น (Red shift) และค่าอินเทนซิติ (Intensity) หรือ Oscillator strength มีค่าสูงขึ้น ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลเปรียบเทียบระหว่างระเบียบวิธี TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBE0 ของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่

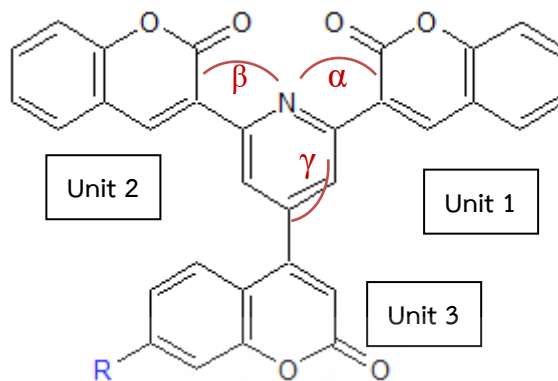
Method	Energy <sup>[a]</sup> (eV)	Energy <sup>[b]</sup> (eV)	$\lambda$ <sup>[a]</sup> (nm)	$\Delta\lambda$ <sup>[a]</sup> (nm)	$\lambda$ <sup>[b]</sup> (nm)	$\Delta\lambda$ <sup>[b]</sup> (nm)	Oscillator strength <sup>[a]</sup>	Oscillator strength <sup>[b]</sup>
TD-B3LYP	3.63	3.63	341	11	342	10	0.0833	0.2478
TD-M06	3.81	3.75	325	27	331	21	0.2896	0.6641
TD-PBE0	3.82	3.80	324	28	327	25	0.1769	0.4655

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

จากการคำนวณโครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่ โดยคำนวณ 3 ระเบียบวิธี ได้แก่ TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBE0 พบว่าระเบียบวิธี TD-B3LYP ให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด กล่าวคือมีผลต่างของความยาวคลื่น ( $\Delta\lambda$ ) น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับค่าความยาวคลื่นจากผลการทดลอง ดังนั้น ระเบียบวิธี TD-B3LYP จะถูกใช้เป็นระเบียบวิธีการคำนวณตั้งต้นในแต่ละโครงสร้างของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์

#### 4.2 คำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้น

การออกแบบโครงสร้างทางเคมีคอมพิวเตอร์เป็นการวาดโครงสร้างสามมิติของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ ดังรูปที่ 4.1 โดยเลือกโมเลกุลต้นแบบในโปรแกรมมาเชื่อมต่อกัน แต่มุมพันธะ ความยาวพันธะและรูปร่างการบิดเบี้ยวนั้นจะยังไม่สอดคล้องกับรูปร่างที่ควรจะเป็นในสภาวะจริงและยังไม่ใช่ระยะที่เหมาะสม จึงต้องมีการคำนวณโครงสร้างเพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นด้วยโปรแกรม Gaussian 09W โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G\* ซึ่งเป็นระเบียบวิธีที่เหมาะสมที่สุด (จากข้อ 4.1) เพื่อให้ข้อมูลทางโครงสร้างและพลังงานมีความถูกต้อง จะมีการปรับโครงสร้างและเกิดการเปลี่ยนแปลงให้ได้โครงสร้างเสมือนจริงและมีความเสถียรเพื่อที่จะนำไปทำการคำนวณอื่น ๆ ในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 4.1 ตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่ประกอบด้วย Unit 1-3 (เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน เมทิล และเมทอกซี)

จากการคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้นของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่ประกอบด้วย หน่วยที่ 1-3 เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน (Hydrogen) เมทิล (Methyl) และเมทอกซี (Methoxy) ทำให้ทราบข้อมูลเชิงโครงสร้างของทุกระบบซึ่งมุมพันธะ ความยาวพันธะ และมุมไดฮีดรัล อภิปรายผลได้ดังนี้

#### 4.2.1 มุมพันธะ

ปัจจัยที่ส่งผลให้มุมพันธะกว้างหรือแคบอาจมีได้หลายกรณี เช่น จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว จำนวนพันธะที่เชื่อมระหว่างอะตอม ความเกะกะของอะตอมหรือโมเลกุล เป็นต้น หากโครงสร้างมีลักษณะที่สมมาตร อะตอมด้านที่เป็นสมมาตรกันจะมีขนาดมุมพันธะที่ใกล้เคียงกันหรือไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญด้วย

จากรูปที่ 4.1 จะทำการศึกษา 3 มุม ได้แก่ มุม  $\alpha$  (มุมระหว่างโมเลกุลไพริดีนกับคูมารินหน่วยที่ 1, มุม  $\beta$  (มุมระหว่างโมเลกุลไพริดีนกับคูมารินหน่วยที่ 2) และมุม  $\gamma$  (มุมระหว่างไพริดีนกับคูมารินหน่วยที่ 3) จากตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดของมุม  $\alpha$  ของทุกโครงสร้างที่ศึกษามีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 116.7 องศา ขนาดของมุม  $\beta$  มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 116.5 องศา และขนาดของมุม  $\gamma$  มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 120.5 องศา เมื่อพิจารณามุม  $\beta$  ของโครงสร้าง 1C พบว่ามีขนาดมุมเล็กที่สุด เป็นผลมาจากอะตอมไฮโดรเจนที่มีขนาดเล็กและไม่เกะกะ จึงมีแรงผลักรังที่น้อยกว่ามุมที่ต่อกับโมเลกุลคูมาริน

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดของมุมของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส

Bond Angle (Degree)			
Structure	Ground state ( $S_0$ )		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
1A (3 Units)	116.7	116.7	120.6
1B (2 Units)	116.6	116.6	120.5
1C (1 Unit)	116.8	115.8	120.4
1D (Methoxy)	116.6	116.6	120.6
1E (Methyl)	116.7	116.6	120.6
Structure	Excited state ( $S_1$ )		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
1A (3 Units)	116.2	117.3	121.3
1B (2 Units)	115.4	119.0	119.5
1C (1 Unit)	115.5	117.0	119.2
1D (Methoxy)	116.3	117.4	121.4
1E (Methyl)	116.2	117.3	121.4

จากผลของการคำนวณ พบว่าผลต่างของขนาดที่มุมเดียวกันของแต่ละโครงสร้างพบว่า ทั้งมุม  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  มีค่าไม่แตกต่างจากค่าเฉลี่ย เนื่องจากแต่ละโครงสร้างความเกะกะของโครงสร้างไม่แตกต่างกันมาก หรือมีลักษณะใกล้เคียงกัน

#### 4.2.2 ความยาวพันธะ

ความยาวพันธะจะมีระยะที่แตกต่างกันในแต่ละอะตอมที่ถูกเชื่อมต่อเข้าด้วยกัน อะตอม C และ H มีขนาดอะตอมที่แตกต่างกันทำให้ความยาวพันธะเฉลี่ยระหว่าง C-C มีค่ามากกว่า C-H

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความยาวพันธะของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส

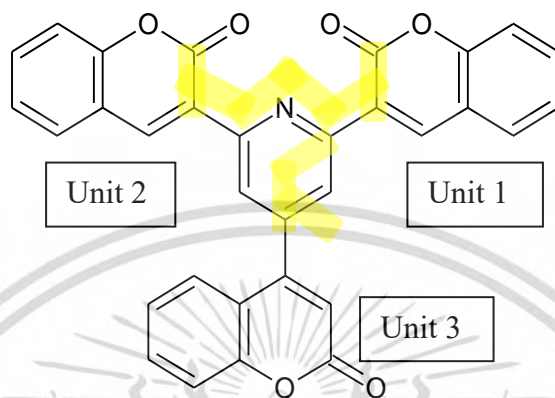
Bond Length C-C (Å)			
Structure	Ground state ( $S_0$ )		
	Unit 1	Unit 2	Unit 3
1A (3 Units)	1.487	1.487	1.489
1B (2 Units)	1.488	1.488	1.087 (C-H)
1C (1 Unit)	1.487	1.089 (C-H)	1.087 (C-H)
1D (Methoxy)	1.487	1.487	1.489
1E (Methyl)	1.487	1.487	1.488
Structure	Excited state ( $S_1$ )		
	Unit 1	Unit 2	Unit 3
1A (3 Units)	1.471	1.476	1.453
1B (2 Units)	1.431	1.482	1.087 (C-H)
1C (1 Unit)	1.432	1.086 (C-H)	1.087 (C-H)
1D (Methoxy)	1.471	1.475	1.450
1E (Methyl)	1.471	1.476	1.452

จากตารางที่ 4.3 อะตอมคาร์บอนของวงไพริดีนที่เชื่อมต่อกับอะตอมคาร์บอนของคูมาริน จะมีค่าเฉลี่ยความยาวพันธะระหว่าง C-C เท่ากับ 1.488 อังสตรอม ในขณะที่อะตอมคาร์บอนของวงไพริดีนที่เชื่อมต่อกับอะตอมไฮโดรเจน หรือกล่าวได้ว่า หน่วยของวงไพริดีนที่ไม่มีหมู่แทนที่ จะมีค่าเฉลี่ยความยาวพันธะของ C-H เท่ากับ 1.088 อังสตรอม

เนื่องจากอะตอมคาร์บอนมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมไฮโดรเจน และไนโมเลกุลอินทรีย์ รูปร่างไฮบริดออร์บิทัลของอะตอมหากเป็น  $sp^3-sp^3$  จะมีค่าความยาวพันธะที่มากกว่า  $sp^3-sp^2$  ความยาวพันธะระหว่างอะตอม C-C จะมีความยาวมากกว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอม C-H เนื่องจากขนาดของอะตอมไฮโดรเจนเล็กกว่าคาร์บอน จึงทำให้ความเคอะกะมีน้อยและถูกผลักออกไปได้น้อยกว่าหรือในระยะที่สั้นกว่า

### 4.2.3 มุมไดฮีดรัล

มุมไดฮีดรัลเป็นมุมที่วัดระหว่างระนาบของหน่วยโมเลกุลคูมารินกับโมเลกุลของไพรีดีน เพื่อพิจารณาว่าในระนาบนั้นโครงสร้างมีการบิดไปมากน้อยเพียงใด ในที่นี้ขนาดของมุมไดฮีดรัลเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อคุณสมบัติในการเรืองแสง



รูปที่ 4.2 แสดงมุมไดฮีดรัลของแต่ละหน่วย

จากผลการคำนวณดังตารางที่ 4.4 พบว่าขนาดมุมไดฮีดรัลของโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 1 2 และ 3 ในแต่ละโครงสร้างมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 53.0 53.0 และ -54.4 องศาตามลำดับ จะเห็นได้ว่าการบิดของระนาบมีค่าไม่แตกต่างกันและการบิดยังไม่เกิดการเปลี่ยนระนาบหรือมีค่าไม่เกิน 90 องศา จึงทำให้อิเล็กทรอนิกส์ในโมเลกุลคูมารินยังคงสามารถเคลื่อนที่ไปยังโมเลกุลอื่น ๆ ได้ ซึ่งความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กทรอนิกส์เป็นอีกหนึ่งคุณสมบัติสำคัญที่ทำให้โมเลกุลเกิดการเรืองแสง

ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดมุมไดฮีดรัลของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส

Dihedral Angle (Degree)			
Structure	Ground state ( $S_0$ )		
	Unit 1	Unit 2	Unit 3
1A (3 Units)	54.1	52.3	-54.9
1B (2 Units)	53.5	53.4	-
1C (1 Unit)	51.1	-	-
1D (Methoxy)	52.9	53.6	-53.9
1E (Methyl)	53.2	52.5	-54.5

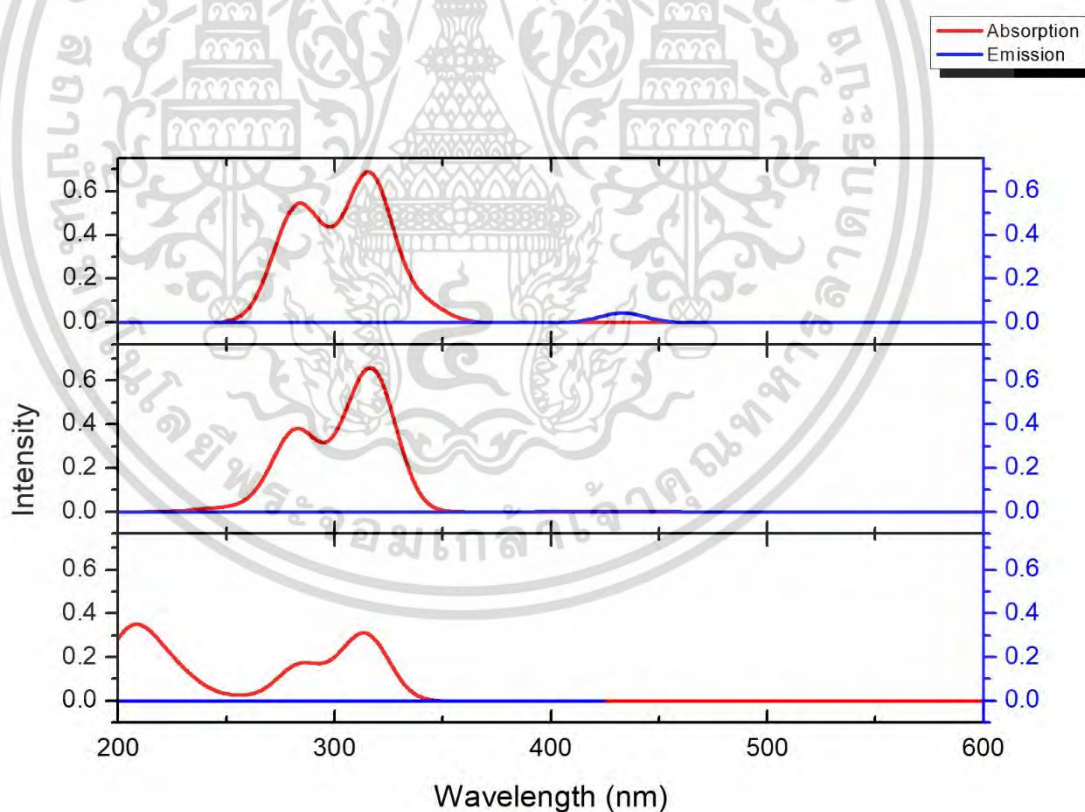
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Structure	Excited state ( $S_1$ )		
	Unit 1	Unit 2	Unit 3
1A (3 Units)	34.3	37.0	-28.9
1B (2 Units)	1.9	52.8	-
1C (1 Unit)	0.0	-	-
1D (Methoxy)	34.7	36.6	-27.6
1E (Methyl)	34.6	36.9	-28.1

### 4.3 อิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมาริน

คูมารินเป็นโมเลกุลที่สามารถเรืองแสงได้ด้วยตัวเองเนื่องจากมีพันธะ  $\pi$ -คอนจูเกต มีอะตอมที่รับและให้อิเล็กตรอน แสงที่ได้อยู่ในช่วง 410-470 นาโนเมตร จึงทำให้สังเกตเห็นแสงสีฟ้าอมเขียว



รูปที่ 4.3 แสดงค่าความยาวคลื่นของ Absorption และ Fluorescence ในระบบแก๊สของโครงสร้าง 1A (3 units) 1B (2 units) และ 1C (1 unit) ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3.1 UV/Vis absorption

จากผลการคำนวณ UV/Vis absorption ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G\* จากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นในระบบแก๊สของแต่ละตัว จากรูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืน (สีแดง) พบว่า Maximum wavelength ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C เท่ากับ 341 321 และ 317 นาโนเมตร ตามลำดับ พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 3.64 3.86 และ 3.91 eV ตามลำดับ โดยมี Oscillator strength หรือ Intensity อยู่ที่ 0.0833 0.3661 และ 0.2248 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.5 การดูดกลืนของโครงสร้างที่มีโมเลกุลคูมาริน 3 หน่วย มีความยาวคลื่นมากที่สุดและใช้พลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดเป็นผลมาจากระบบ  $\pi$ -คอนจูเกตที่เพิ่มขึ้น ทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการเคลื่อนที่ได้มากกว่าจึงทำให้มีการดูดกลืนมากที่สุด

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C

Structure	Energy <sup>[a]</sup> (eV)	Energy <sup>[b]</sup> (eV)	$\lambda$ <sup>[a]</sup> (nm)	$\lambda$ <sup>[b]</sup> (nm)	Oscillator strength <sup>[a]</sup>	Oscillator strength <sup>[b]</sup>
1A (3 Units)	3.64	3.63	341	342	0.0833	0.2478
1B (2 Units)	3.86	3.78	321	328	0.3661	0.7076
1C (1 Unit)	3.91	3.87	317	320	0.2248	0.5099

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

### 4.3.2 Fluorescence

จากผลการคำนวณ Fluorescence ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G\* ในระบบแก๊สจากรูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืน (สีน้ำเงิน) พบว่า Maximum wavelength ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C เท่ากับ 433 583 และ 403 นาโนเมตร พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 2.86 2.13 และ 3.08 eV โดยมี Oscillator strength หรือ Intensity อยู่ที่ 0.0443 0.0016 และ 0.0006 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.6 สีที่สังเกตเห็นจะอยู่ในช่วงแสงสีน้ำเงิน, แสงสีเหลืองและแสงสีม่วงอมน้ำเงิน ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณา Intensity ของโครงสร้าง 1B และ 1C พบว่าให้สัญญาณกราฟต่ำมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นได้

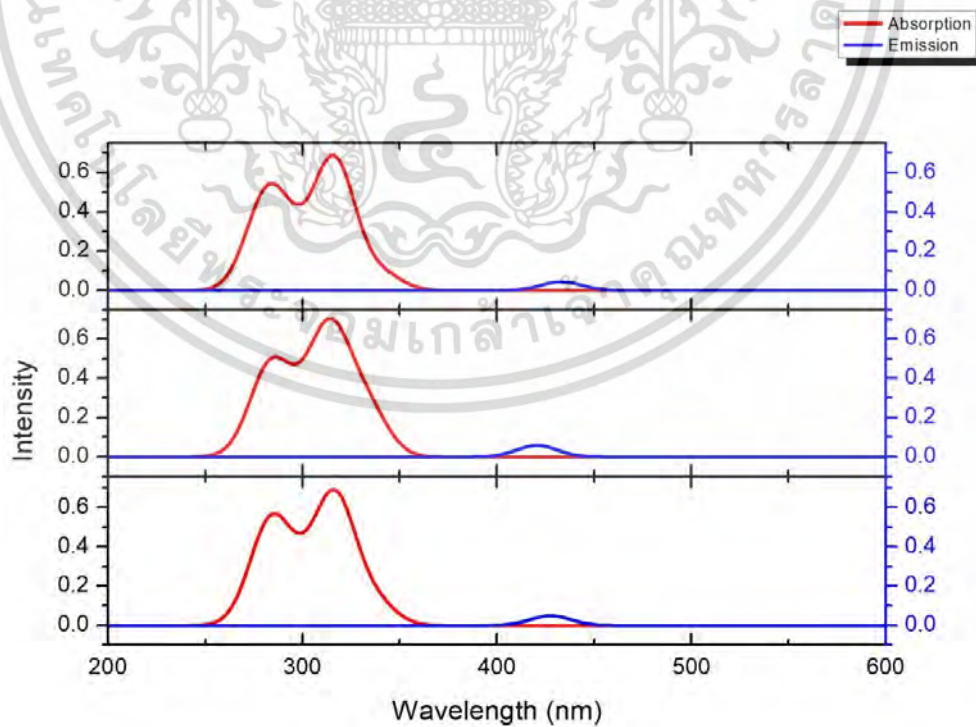
ตารางที่ 4.6 แสดงค่าการคายพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C

Structure	Energy <sup>[a]</sup> (eV)	Energy <sup>[b]</sup> (eV)	$\lambda$ <sup>[a]</sup> (nm)	$\lambda$ <sup>[b]</sup> (nm)	Oscillator strength <sup>[a]</sup>	Oscillator strength <sup>[b]</sup>
1A (3 Units)	2.86	2.89	433	429	0.0443	0.1195
1B (2 Units)	2.13	2.22	583	558	0.0016	0.0016
1C (1 Unit)	3.08	3.21	403	386	0.0006	0.0009

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

#### 4.4 อิทธิพลของหมู่แทนที่

หมู่แทนที่มีอิทธิพลต่อความยาวคลื่นทำให้สีที่ได้จากการคายแสงมีความแตกต่างกัน มักขึ้นอยู่กับธรรมชาติและความจำเพาะของหมู่ฟังก์ชันภายในระบบ และอาจจะมีผลมาจากความสามารถในการให้และรับอิเล็กตรอนของหมู่แทนที่แต่ละชนิด โดยการปรับเลือกหมู่แทนที่ให้เหมาะสมจะทำให้ได้สีที่ต้องการได้ แต่ทั้งนี้ต้องพิจารณาปัจจัยอื่นร่วมด้วย อีกทั้งตำแหน่งในการเติมหมู่แทนที่ก็ส่งผลต่อประสิทธิภาพหรือความสามารถของโมเลกุลที่เติมเข้าไปด้วยเช่นกัน เช่น การใส่หมู่ให้ที่ตำแหน่ง Ortho และ Para อาจจะทำให้ประสิทธิภาพในการให้อิเล็กตรอนได้ดีกว่าตำแหน่ง Meta เป็นต้น



รูปที่ 4.4 แสดงค่าความยาวคลื่นของ Absorption และ Fluorescence ในระบบแก๊สของ โครงสร้าง 1A 1D และ 1E ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4.1 UV/Vis absorption

จากผลการคำนวณ UV/Vis absorption ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G\* จากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้นในระบบแก๊สจากรูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืน (สีแดง) พบว่า Maximum wavelength ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E เท่ากับ 341 336 และ 338 นาโนเมตร ตามลำดับ พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 3.64 3.69 และ 3.67 eV ตามลำดับ โดยมี Oscillator strength หรือ Intensity อยู่ที่ 0.0833 0.1481 และ 0.1120 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.7 โครงสร้าง 1D เกิด Blue shift เล็กน้อย เมื่อพิจารณาค่าความยาวคลื่นที่อยู่ในสารละลายคลอโรเบนซีนพบว่า ความยาวคลื่นเพิ่มมากขึ้นและเกิด Red shift เป็นผลมาจาก Solvatochromic effect

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E

Structure	Energy <sup>[a]</sup> (eV)	Energy <sup>[b]</sup> (eV)	$\lambda$ <sup>[a]</sup> (nm)	$\lambda$ <sup>[b]</sup> (nm)	Oscillator strength <sup>[a]</sup>	Oscillator strength <sup>[b]</sup>
1A (3 Units)	3.64	3.63	341	342	0.0833	0.2478
1D (Methoxy)	3.69	3.59	336	345	0.1481	0.2161
1E (Methyl)	3.67	3.65	338	340	0.1120	0.3147

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

#### 4.4.2 Fluorescence

จากผลการคำนวณ UV/Vis absorption ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G\* ในระบบแก๊ส จากรูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืน (สีน้ำเงิน) พบว่า Maximum wavelength ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E เท่ากับ 433 421 และ 428 นาโนเมตร ตามลำดับ พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 2.86 2.95 และ 2.90 eV ตามลำดับ โดยมี Oscillator strength หรือ Intensity อยู่ที่ 0.0443 0.0582 และ 0.0487 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.8 เกิดการเรืองแสงในช่วงแสงสีน้ำเงินทั้งหมด เมื่อพิจารณาโครงสร้าง 1D และ 1E พบว่าเกิด Blue shift ที่ให้ความยาวคลื่นในช่วงแสงไปทางสีน้ำเงินมากขึ้น

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าการคายพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E

Structure	Energy <sup>[a]</sup> (eV)	Energy <sup>[b]</sup> (eV)	$\lambda$ <sup>[a]</sup> (nm)	$\lambda$ <sup>[b]</sup> (nm)	Oscillator <sup>[a]</sup> strength	Oscillator <sup>[b]</sup> strength
1A (3 Units)	2.86	2.89	433	429	0.0443	0.1195
1D (Methoxy)	2.95	2.84	421	437	0.0582	0.1279
1E (Methyl)	2.90	2.92	428	424	0.0487	0.1344

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

#### 4.5 ผลต่างพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

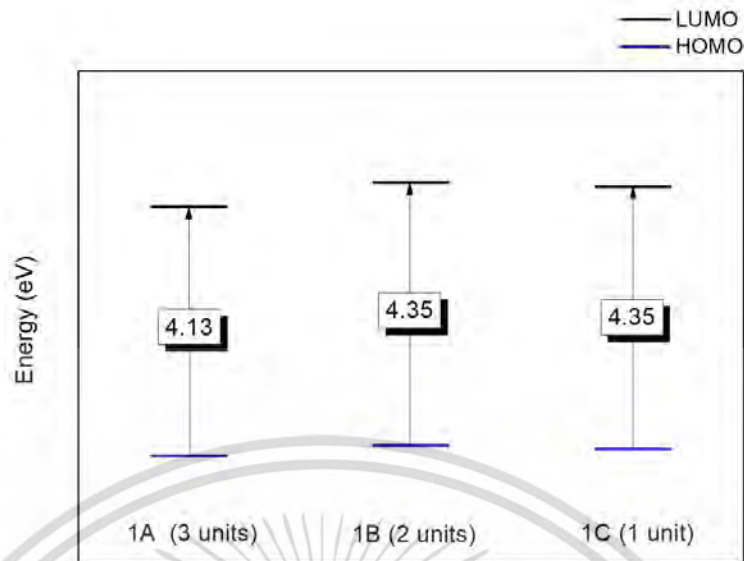
เพื่อพิจารณาความแตกต่างของทุกระบบที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไม่ว่าจะเป็น จำนวนหน่วยที่เพิ่มขึ้นและการเพิ่มอิทธิพลของหมู่แทนที่ต่าง ๆ ทำให้มีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงาน สมบัติเชิงแสงของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ ได้ทำการคำนวณผลต่างพลังงานและออร์บิทัล

##### 4.5.1 ผลต่างพลังงานที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น

การเปรียบเทียบพลังงานที่ใช้จะพิจารณาจากผลต่างระหว่างระดับชั้นพลังงาน HOMO และ LUMO ที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น โดยยึดโครงสร้าง 1A เป็นพลังงานหลักที่นำมาเปรียบเทียบ

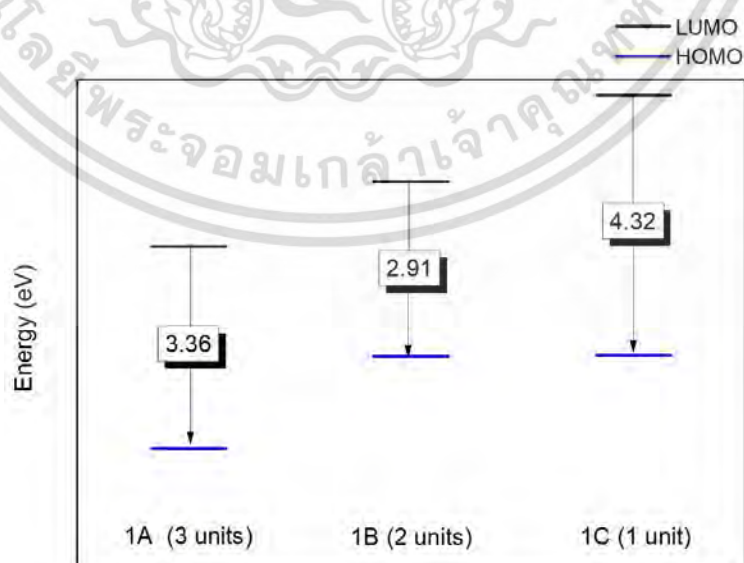
##### 4.5.1.1 ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ของอิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมาริน

ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ที่สถานะพื้นของโครงสร้าง 1A ที่มีโมเลกุลคูมารินในโครงสร้าง 3 หน่วย (4.13 eV) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1B ที่มีโมเลกุลคูมารินในโครงสร้าง 2 หน่วย (4.35 eV) และโครงสร้าง 1C ที่มีโมเลกุลคูมารินในโครงสร้าง 1 หน่วย (4.35 eV) ดังรูปที่ 4.5 พบว่าโครงสร้าง 1B และโครงสร้าง 1C มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO เท่ากันและมีค่าพลังงานที่สูงกว่าโครงสร้าง 1A เนื่องจากการเพิ่มจำนวนหน่วยของโมเลกุลคูมารินในโครงสร้างเป็นการเพิ่มระบบ  $\pi$ -คอนจูเกตให้กับโครงสร้าง ซึ่งเป็นการเพิ่มจำนวนของอิเล็กตรอนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ ทำให้ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO มีค่าลดลงโดยเฉพาะ LUMO ที่ลดต่ำกว่าเดิมมาก ทำให้ผลต่างระดับพลังงานงานทั้งสองน้อยลงส่งผลให้เกิด Red shift absorption



รูปที่ 4.5 แสดงผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สถานะพื้นของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C ในระบบแก๊ส

ในส่วนของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ที่สถานะกระตุ้นของทั้ง 3 โครงสร้าง ดังกล่าว ดังรูปที่ 4.6 เมื่อนำโครงสร้าง 1A มาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1B และ 1C พบว่า โครงสร้าง 1A (3.36 eV) มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO สูงกว่าโครงสร้าง 1B (2.91 eV) แต่มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ต่ำกว่าโครงสร้าง 1C (4.32 eV) เนื่องจากมุมไดฮีดรัลของ Unit 1 ของโครงสร้าง 1B มีการเปลี่ยนแปลงองศาการบิดของโครงสร้างโดยสิ้นเชิงคือ จาก 53.5 องศา เป็น 1.9 องศา ส่งผลให้โครงสร้างมีลักษณะใกล้เคียงกับแบบแบนราบ เป็นการช่วยให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น ทำให้ค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO มีค่าลดลงหรือเกิด Red shift

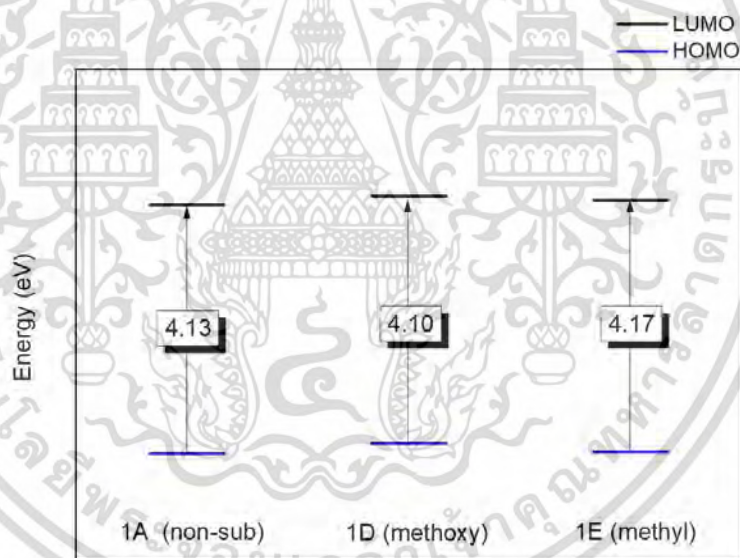


รูปที่ 4.6 แผนภาพผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สถานะกระตุ้นของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C ในระบบแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.5.1.2 ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ของอิทธิพลของหมู่แทนที่

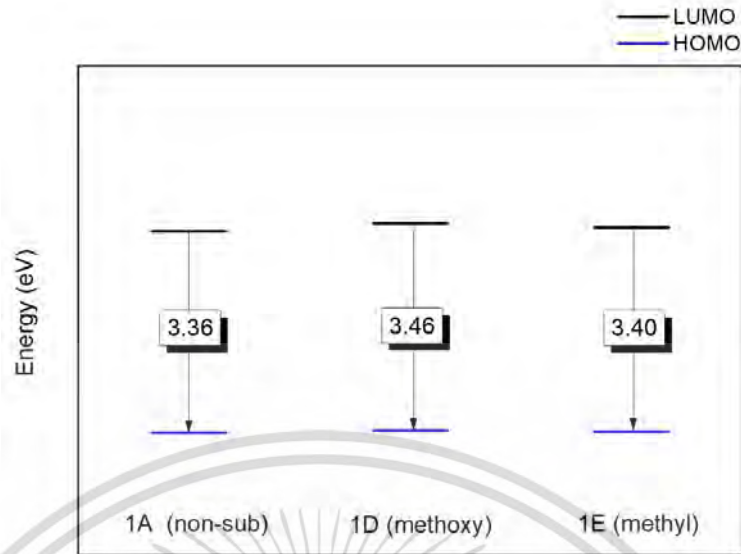
ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A ที่ไม่มีหมู่แทนที่ในตำแหน่ง C-7 (4.13 eV) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1D ที่มี Methoxy เป็นหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง C-7 ของโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 (4.10 eV) และโครงสร้าง 1E ที่มี Methyl เป็นหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง C-7 ของโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 (4.17 eV) ดังรูปที่ 4.7 พบว่าโครงสร้าง 1A มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO สูงกว่าโครงสร้าง 1D แต่มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ต่ำกว่าโครงสร้าง 1E จะสังเกตเห็นว่าเมื่อให้หมู่แทนที่เป็นโมเลกุลที่ให้อิเล็กตรอนซึ่งไปเพิ่มค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO มีค่าสูงขึ้นมากกว่าค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ LUMO และในโครงสร้าง 1D มีอะตอมออกซิเจนอยู่ในหมู่แทนที่ จึงมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจนมาช่วยเสริมระบบ  $\pi$ -คอนจูเกตในโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 ทำให้อิเล็กตรอนในระบบสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น ค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุชั้น HOMO และ LUMO มีค่าพลังงานที่ลดลง (Red shift) ในขณะที่โครงสร้าง 1E มีค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุชั้น HOMO และ LUMO ใกล้เคียงกับโครงสร้าง 1A แต่จะค่อนข้างไปทาง Blue shift



รูปที่ 4.7 แสดงผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E ในระบบแก๊ส

ในส่วนองระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ที่สภาวะกระตุ้นของทั้ง 3 โครงสร้างดังกล่าว เมื่อนำโครงสร้าง 1A มาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1D และ 1E ดังรูปที่ 4.8 พบว่าโครงสร้าง 1A (3.36 eV) มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ต่ำกว่าโครงสร้าง 1D (3.46 eV) และโครงสร้าง 1E (3.40 eV) ดังนั้นโครงสร้าง 1D และ 1E มีการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ไปทาง Blue shift เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1A เนื่องจากเมื่อให้หมู่แทนที่เป็นโมเลกุลที่ให้อิเล็กตรอนซึ่งไปเพิ่มค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO มีค่าสูงขึ้นมากกว่าค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ LUMO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

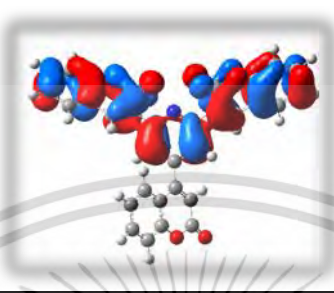
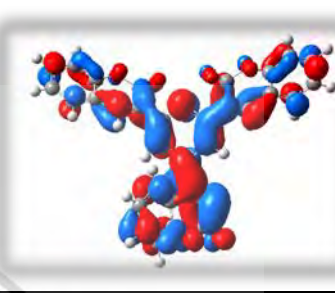

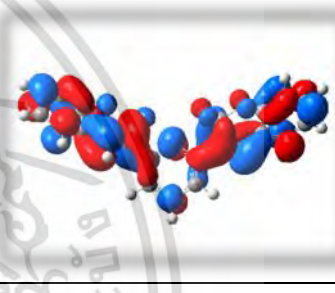
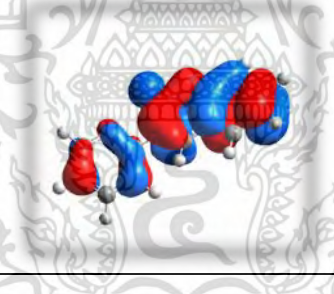
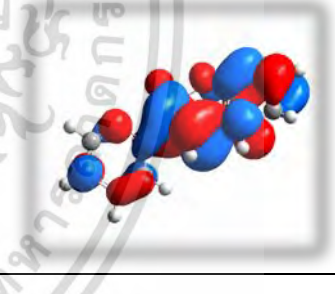
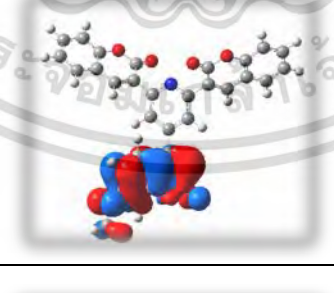
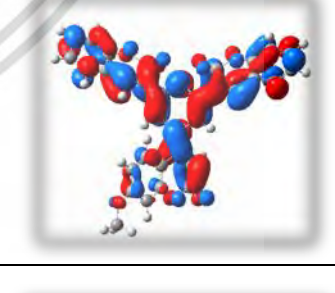
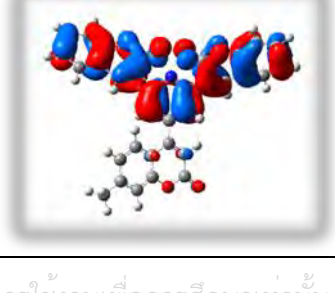
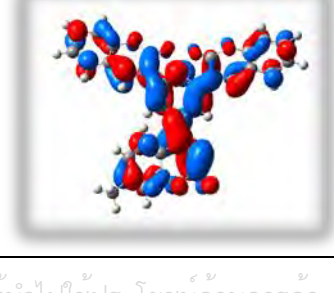


รูปที่ 4.8 แผนภาพผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E ในระบบแก๊ส

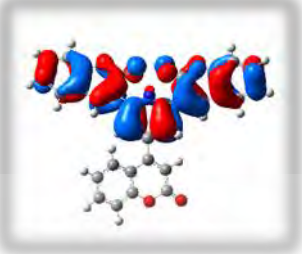
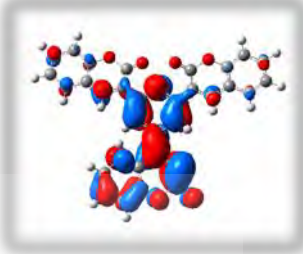
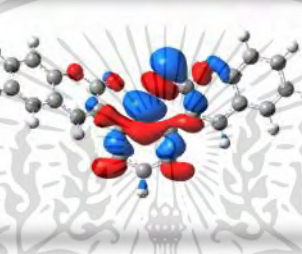
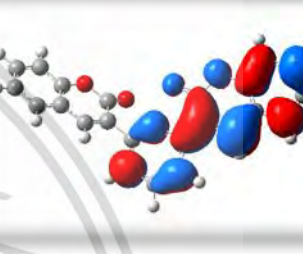
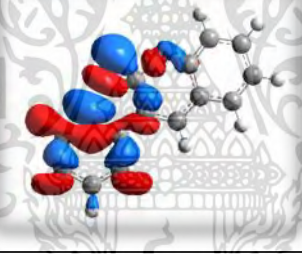
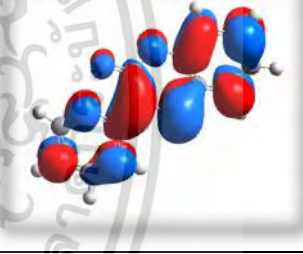
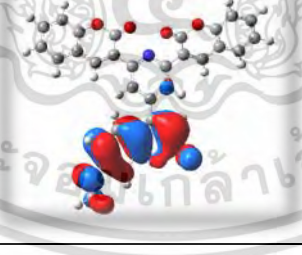
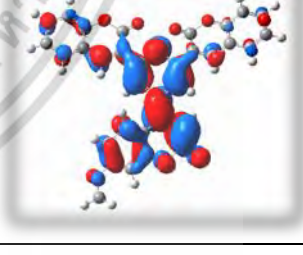
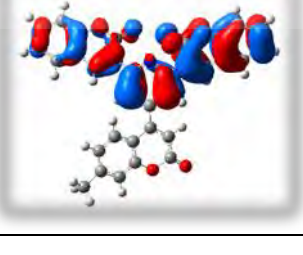
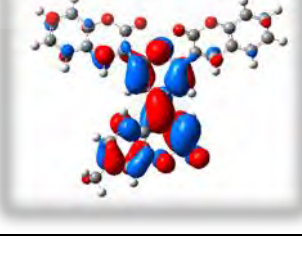
#### 4.5.2 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbitals; MO)

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbitals หรือ MO) นั้นแสดงให้เห็นว่าทั้งโมเลกุลและอะตอมต่างมีออร์บิทัลซึ่งเป็นที่ยึดอิเล็กตรอนสามารถเข้ามาอยู่ได้โดยแต่ละออร์บิทัลจะมีพลังงานต่างกัน ซึ่งอิเล็กตรอนในออร์บิทัลไม่ได้อยู่กับที่แต่สามารถเคลื่อนที่ไปได้ทั้งโมเลกุล ทำให้สามารถแสดงบริเวณในโมเลกุลที่สามารถพบอิเล็กตรอน รวมถึงระบุตำแหน่งการกระจายตัวและพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุล ดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโครงสร้าง 1A 1B 1C 1D และ 1E ในสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นในระบบแก๊ส

Ground state ( $S_0$ )		
Structure	HOMO	LUMO
1A (3 Units) HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%)		
1B (2 Units) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (92%)		
1C (1 Unit) HOMO $\rightarrow$ LUMO (70%)		
1D (Methoxy) HOMO $\rightarrow$ LUMO (55%)		
1E (Methyl) HOMO $\rightarrow$ LUMO (93%)		

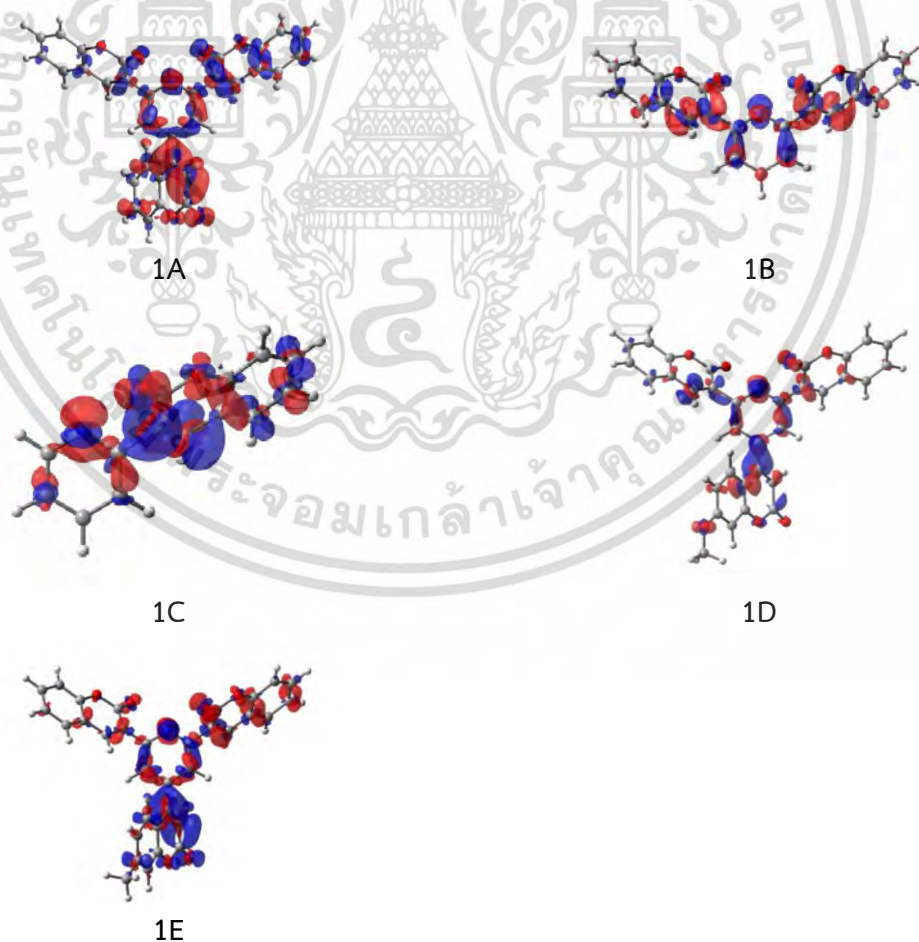
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Excited state ( $S_1$ )		
Structure	HOMO	LUMO
1A (3 Units) HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)		
1B (2 Units) HOMO $\rightarrow$ LUMO (99%)		
1C (1 Unit) HOMO $\rightarrow$ LUMO (99%)		
1D (Methoxy) HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)		
1E (Methyl) HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.5.3 ผลต่างออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

ในการพิจารณาการเคลื่อนของอิเล็กตรอนของทุกระบบสามารถพิจารณาได้จากผลต่างระหว่างสภาวะพื้นที่สีแดงแสดงบริเวณที่อิเล็กตรอนอยู่ก่อนถูกกระตุ้น และพื้นที่สีน้ำเงินแสดงบริเวณที่อิเล็กตรอนอยู่หลังถูกกระตุ้น โดยใช้วิธี Density Difference พบว่า จากรูปที่ 4.9 ของโครงสร้าง 1A เดิมอิเล็กตรอนอยู่ที่บริเวณโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 เป็นส่วนใหญ่และกระจายตัวอยู่ที่โมเลกุลไพรีดีนและคูมารินหน่วยที่ 1 หลังจากถูกกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนย้ายไปกระจายอยู่ทั่วทั้งโครงสร้าง โดยเฉพาะบริเวณที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน คือ หมู่คาร์บอนิล (C=O) และโมเลกุลที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนดังเช่นโมเลกุลไพรีดีนในโครงสร้าง ในส่วนโครงสร้าง 1B นั้นทั้งก่อนและหลังถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนมีการกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโครงสร้างเหมือนกัน โดยเฉพาะบริเวณหมู่คาร์บอนิลและโมเลกุลไพรีดีน โครงสร้าง 1C มีลักษณะการกระจายตัวของอิเล็กตรอนคล้ายกับโครงสร้าง 1B คือทั้งก่อนและหลังถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโครงสร้างเช่นกัน โดยเฉพาะบริเวณหมู่คาร์บอนิลและโมเลกุลไพรีดีน ถัดมาโครงสร้าง 1D เดิมอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโครงสร้าง หลังจากถูกกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนย้ายไปอยู่บริเวณโมเลกุลไพรีดีนเป็นส่วนใหญ่ และโครงสร้าง 1E ก่อนถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโครงสร้าง หลังจากถูกกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่บริเวณโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 1,3 และโมเลกุลไพรีดีน โดยเฉพาะบริเวณโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 และโมเลกุลไพรีดีนที่มีอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่เป็นส่วนใหญ่



รูปที่ 4.9 แสดงผลต่างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโครงสร้าง 1A-1E ในระบบแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูลดังกล่าวพบว่า ส่วนใหญ่อิเล็กตรอนหลังถูกกระตุ้นจะกระจายตัวมาอยู่ที่โมเลกุลคูมาริน บริเวณหมู่คาร์บอนิลเนื่องจากคูมารินมีกรับอิเล็กตรอนไหลผ่านระบบ  $\pi$ -คอนจูเกต ไปยังออร์บิทัลว่างของอะตอมออกซิเจนได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพริดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ด้วยระเบียบ TD-B3LYP/6-31G\* ซึ่งเป็นวิธีการคำนวณที่เหมาะสมที่สุดในการใช้ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงแสงของระบบนี้ โดยวิธีนี้จะให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด (352 นาโนเมตร) กล่าวคือมีผลต่างของความยาวคลื่น ( $\Delta\lambda$ ) น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับค่าความยาวคลื่นจากผลการทดลอง และเมื่อนำมาคำนวณโครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสมบัติเชิงแสงที่สภาวะกระตุ้นเพื่อเป็นตัวเปรียบเทียบกับโครงสร้างอื่น ๆ มีค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption เท่ากับ 342 นาโนเมตร มีค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO เท่ากับ 4.13 eV และมีค่าความยาวคลื่นของ Fluorescence เท่ากับ 433 นาโนเมตร มีค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO เท่ากับ 3.36 eV ซึ่งอยู่ในช่วงของแสงสีน้ำเงิน เมื่อศึกษาอิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมารินพบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุลของคูมารินในโครงสร้างทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไปทาง Red shift เมื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่พบว่าเมื่อแทนที่ด้วยหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (เมทิลและเมทอกซี) ที่ตำแหน่ง C-7 ของโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไปทาง Blue shift เนื่องจากเป็นผลมาจากหมู่แทนที่ให้อิเล็กตรอนไปเพิ่มค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุ HOMO มากกว่าค่าระดับพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุ LUMO

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

สามารถให้ข้อมูลสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงเพื่อเป็นแนวทางในการใช้งานสำหรับการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์และสามารถใช้เป็นองค์ความรู้สำหรับการศึกษาเพิ่มเติมในโครงสร้างโมเลกุลที่คล้ายคลึงกัน และสามารถนำข้อมูลไปประกอบการตัดสินใจก่อนการทดลองได้และสามารถนำความรู้ที่ได้มาปรับเปลี่ยนและประยุกต์ เพื่อเลือกหมู่แทนที่และตำแหน่งการแทนที่จะทำให้เกิดผลลัพธ์ตามที่ต้องการได้

บทที่ 6  
สรุปผลผลิตงานวิจัย

นำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ 1 ครั้งในงาน the Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019) เรื่อง A Theoretical Study of Photophysical Property of Tricoumarin-Pyridines for OLEDs Application ณ Bangkok International Trade & Exhibition Centre (BITEC) กรุงเทพฯ ระหว่างวันที่ 7 – 8 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2562



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บรรณานุกรม

- [1] Josh Ye. 2017. What is OLED, and why should you pay more to have it on your phone?. [Online]. Available : <https://www.scmp.com/tech/appsgaming/article/2111278/what-oled-and-why-should-you-pay-more-have-it-your-phone>.
- [2] Gaurav Tiwari. 2015. Consequences of Light Absorption – The Jablonski Diagram. [Online]. Available : <https://gauravtiwari.org/consequences-of-light-absorption-the-jablonski-diagram/>.
- [3] Jordan McEwen. 2016. Jablonski diagram. [Online]. Available : [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Jablonski\\_diagram](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram).
- [4] Tem5psu. 2017. File:Color wheel wavelengths.png. [Online]. Available : [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Color\\_wheel\\_wavelengths.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Color_wheel_wavelengths.png).
- [5] Bozkurt, E., Gul, H. I., Mete, E. 2018. “Solvent and substituent effect on the photophysical properties of pyrazoline derivatives: A spectroscopic study.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 352 : 35-42.
- [6] Li, J., Yin, C., Huo, F. 2016. “Development of fluorescent zinc chemosensors based on various fluorophores and their applications in zinc recognition.” *Dyes and Pigments*. 131 : 100-133.
- [7] Traven, V. F., Cheptsov, D. A., Dolotov, S. M., Ivanov, I. V. 2018. “Control of the fluorescence of laser dyes by photooxidation of dihydrohetarenes.” *Dyes and Pigments*. 158 : 104-113.
- [8] Li, N.; Fang, Y., Li, L., Zhao, H., Quan, Y., Ye, S., Fan, Q., Huang, W. 2018. “A universal solution-processable bipolar host based on triphenylamine and pyridine for efficient phosphorescent and thermally activated delayed fluorescence OLEDs.” *Journal of Luminescence*. 199 : 465-474.
- [9] Annenkov, V. V., Zelinskiy, S. N., Pal'shin, V. A., Larina, L. I., Danilovtseva, E. N. 2019. “Coumarin based fluorescent dye for monitoring of siliceous structures in living organisms.” *Dyes and Pigments*. 160 : 336-343.

- [10] Chapman, G., Solomon, I., Patonay, G., Henary, M. 2015. "Synthesis and pH-dependent spectroscopic behavior of 2,4,6-trisubstituted pyridines derivatives." *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 52 : 861-872.
- [11] Manojai, N., Daengngern, R., Kerdpol, K., Ngaojampa, C., Kungwan, N. 2017. "Heteroatom effect on photophysical properties of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole and its derivatives as fluorescent dyes: A TD-DFT study." *Journal of Luminescence*. 188 : 275-282.
- [12] Daengngern, R., Kungwan, N. 2015. "Electronic and photophysical properties of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and its derivatives enhancing in the excited-state intramolecular proton transfer processes: A TD-DFT study on substitution effect." *Journal of Luminescence*. 167 : 132-139.
- [13] Pajk, S. 2014. "Synthesis and fluorescence properties of environment-sensitive 7-(diethylamino)coumarin derivatives." *Tetrahedron Letters*. 55 : 6044–6047.
- [14] Tarsang, R., Jungstittiwong, S., Vao-soongnern, V. 2016. "Computational calculations of substitution pattern effects on the optical properties of benzobis(thiadiazole) derivatives as near-infrared-emitting organic compounds." *Computational and Theoretical Chemistry*. 1098 : 31-40.
- [15] Naik, N. S., Shastri, L. A., Bathula, C., Chougala, B., Shastri, S., Holiyachi, M., Sunagar, V. 2017. "Synthesis, characterization and photophysical studies of tricoumarin pyridines." *Journal of Fluorescence*. 27 : 419-425.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก  
หนังสือบทคัดย่อ



**A Theoretical Study of Photophysical Property of Tricoumarin-Pyridines for OLEDs Application**

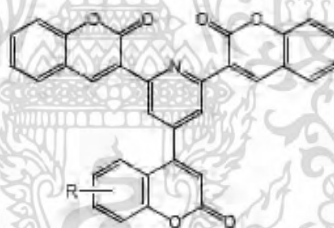
Pichayanin Rewbanrung<sup>1</sup>, Wimolsiri Sriphochai<sup>1</sup>, Rathawat Daengngern<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup> Integrated Applied Chemistry Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

\*E-mail: rathawat.da@kmitl.ac.th

**Abstract:** Organic light emitting diodes giving fluorescence have been intensively studied. Most of blue fluorescence spectra might show inherently low efficiency and short lifetime. Since substituted coumarin combined with the pyridine moieties play a significant role in making these structures more stable caused by electronic delocalization on their electronic structures. Substituted-pyridine (different coumarin moieties) can be used to improve efficiency of thermal stability and added  $\pi$ -conjugated rings for fluorescence tuning. In this work, 2,4,6-tricoumarin-pyridine and their derivatives have been systematically investigated using DFT calculations. Our results revealed that the simulated UV/Vis spectrum at TD-B3LYP/6-31G\* level of theory gives a good agreement with the experimental data. Increasing more substituted coumarin units gives red-shifted absorption or lower band gap energy from HOMO to LUMO. In addition, electronic and photophysical properties of these systems both in the gas and solution phases will be explored and discussed in details.



**Keywords:** DFT, Tricoumarin, Pyridine, OLEDs, Theoretical Study

## ภาคผนวก ข โปสเตอร์

# A Theoretical Study of Photophysical Property of Tricoumarin-Pyridines for OLEDs Application

Pichavanin Rewbamrung<sup>1</sup>, Wimolsiri Sripochai<sup>1</sup>, Karoon Sadorn<sup>1,2</sup>, Rathawat Daengngern<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup> Integrated Applied Chemistry Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

\* Corresponding Author: Email: rathawat.de@kmitl.ac.th



### I. Abstract

Organic light emitting diodes giving fluorescence have been intensively studied. Most of blue fluorescence spectra might show inherently low efficiency and short lifetime. Since substituted coumarin combined with the pyridine moieties play a significant role in making these structures more stable caused by electronic delocalization on their electronic structures.

Substituted pyridine (different coumarin moieties) can be used to improve efficiency of thermal stability and added  $\pi$ -conjugated rings for fluorescence tuning. In this work, 2,4,6-tricoumarin-pyridine and their derivatives have been systematically investigated using DFT calculations. Our results revealed that the simulated UV/vis spectrum at TD-B3LYP/6-31G\* level of theory gives a good agreement with the experimental data. Increasing more substituted coumarin units gives red-shifted absorption or lower band gap energy from HOMO to LUMO. In addition, electronic and photophysical properties of these systems both in the gas and solution phases will be explored and discussed in details.

### II. Introduction

Organic light emitting diodes (OLEDs) are mainly use as TV display, mobile phone and digital camera screens because OLEDs specification is self-emission light, thin layer, save energy and high resolution, from emit light through emissive layer that coating with organic fluorescence substance.

#### Coumarin

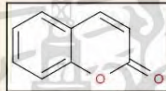


Figure 1: Coumarin structure

Coumarin is fluorophore molecule that emitting light in blue emission range ( $\lambda$  410-470 nm) and this property leads to many fluorescent applications such as pharmaceutical and biological studies.

#### Pyridine



Figure 2: Pyridine structure

Pyridine is colorless or yellow liquid, good thermal stabilities, it is widely used in paint or rubber of solvent, dyes, pesticides, pharmaceutical products and textile decoration.

#### Jablonski diagram

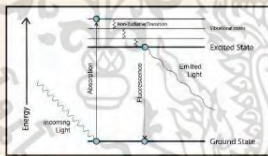


Figure 3: Jablonski diagram

(Source: <https://www.researchgate.net/publication/300116303>)

When electron of fluorophore absorb light, it is excited from ground state ( $S_0$ ) to the excited state ( $S_1$ ). After relaxation to the lowest excited state, it emits the energy as fluorescence and goes to the original state.

### II. Calculation Method

All calculations were performed using Gaussian 09W.

Method validation computed by B3LYP, CAM-B3LYP, M05, M06HF, M062X, PBE0 and  $\omega$ B97X in gas and chlorobenzene.

Ground state optimization ( $S_0$ )

Calculated UV/vis absorption spectra and comparison of UV/vis absorption (selected near 352 nm)

Selection of suitable method

First excited state optimization ( $S_1$ ) TD-B3LYP/6-31G\*

Emission computed by TD-B3LYP/6-31G\*

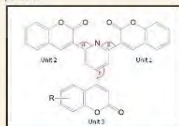


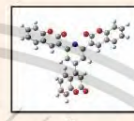
Figure 4: Substituted 2,4,6-Tricoumarin-pyridines structure when R is -H, -CH<sub>3</sub> and -OCH<sub>3</sub>.

### References

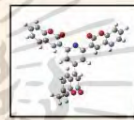
- 1. Park, H. S.; Shonji, L. A.; Ertel, G.; Choudhary, B.; Shashi, S.; Mohyaddin, M.; Suman, V. Synthesis, characterization and photophysical studies of tricoumarin-pyridines. *Journal of Fluorescence*, 27 (2017) 415-425.
- 2. Tanwaj, R.; Ingsakulwong, S.; Van-singnorn, V. Computational calculations of substitution pattern effects on the optical properties of benzobis(thiadiazole) derivatives as near-infrared-emitting organic compounds. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2108 (2018) 52-60.
- 3. Laengngern, R.; Ingsakul, N. Electronic and photophysical properties of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and its derivatives enhancing in the excited-state intramolecular proton transfer processes: A TD-DFT study on substitution effect. *Journal of Luminescence*, 107 (2015) 322-330.

### III. Results

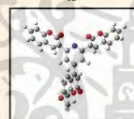
#### Ground state optimization



Gas phase			
Bond angle (deg)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
3a	116.7	116.7	120.6
3b	116.6	116.7	120.6
3c	116.6	116.7	120.6



Gas phase			
Bond length (Å)	Unit-1	Unit-2	Unit-3
3a	1.487	1.487	1.489
3b	1.487	1.487	1.489
3c	1.487	1.487	1.488



Gas phase			
Torsion (Deg.)	Unit-1	Unit-2	Unit-3
3a	54.1	52.1	-54.0
3b	53.2	52.1	-54.5
3c	52.8	52.8	-53.4

#### Method validations

Method	Energy <sup>H</sup> (eV)	Energy <sup>L</sup> (eV)	AE (nm)	Oscillator strength <sup>H</sup>	Oscillator strength <sup>L</sup>
B3LYP	3.54	2.62	241	0.2521	0.2416
CAM-B3LYP	4.02	3.02	302	0.7750	-
M05	3.81	2.75	323	0.2339	0.6641
M06HF	4.43	3.79	279	0.3081	-
M062X	4.38	3.50	290	0.7317	-
PBE0	3.82	3.69	324	0.1769	0.6450
$\omega$ B97X	4.04	3.74	294	0.7343	-

[a] Gas phase

[b] chlorobenzene phase

#### Simulated UV-Vis absorption

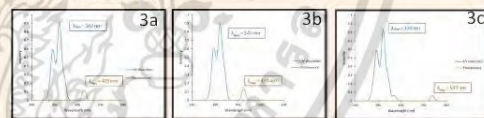


Figure 5: Simulated UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 3a-3c.

#### Contributions

Structure	Energy <sup>H</sup> (eV)	$\lambda_{max}^H$ (nm)	Oscillator strength <sup>H</sup>	% Contribution	$\lambda_{max}^L$ (nm)
3a	3.53	342	0.2578	68 (H+L)	429
3b	3.65	340	0.3147	68 (H+L)	424
3c	3.25	370	0.2518	69 (H+L)	537

[a] chlorobenzene phase

### VI. Conclusion

2,4,6-Tricoumarin pyridine and its derivatives were systematically investigated using seven different DFT functionals. The popular B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) exchange-correlation functional is found to provide the best results in predicting the absorption spectrum close to experimental data.

The effect of -CH<sub>3</sub> group in 2,4,6-Tricoumarin-pyridine gives blue shifted spectrum while -OCH<sub>3</sub> group shows slightly red shifted absorption compared to the 2,4,6-tricoumarin-pyridines.

Our theoretical investigation is expected to be helpful for the molecular design for OLEDs applications utilizing molecules.

### Acknowledgments

- This work is financially supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (grant no. 2561-01-05-54).
- Computations at National e-Science Infrastructure Consortium is acknowledged.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ภาคผนวก ค**  
**สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินโครงการวิจัย**

รายการ	จำนวนเงิน
งบประมาณที่เสนอขอ	35,000.00 บาท
ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 1)	5,851.00 บาท
ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 2)	30,429.47 บาท
งบประมาณคงเหลือ	0 บาท



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ 2561-01-05-54 ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2560 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2561

แหล่งทุน: ทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป เงินรายได้

ชื่อโครงการ : การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของ สารกลุ่มไตรคูมาริน-ฟิเรตินสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์

ชื่อหัวหน้าโครงการ: ดร.รฐวรรณ แดงเงิน

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย			รายรับ	รายจ่าย					รวม รายจ่าย	
			รับ	จ่าย	คงเหลือ		คอกเบี้ยรับ	งบบุคลากร	งบดำเนินงาน				งบลงทุน
							ค่าจ้างชั่วคราว	ค่าตอบแทน	ค่าใช้จ่าย	ค่าวัสดุ	ค่าสาธารณูปโภค	ค่าครุภัณฑ์	
	งบประมาณที่ได้รับการอนุมัติ (ตามแผน)		35,000.00										-
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 1 = 85%)		29,750.00										
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 2 = 15%)		5,250.00										
	หัก ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 1)			5,851.00			-	-	5,851.00	-	-	-	5,851.00
	ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 2)			30,429.47			-	-	8,000.00	22,429.47	-	-	30,429.47
	งบประมาณคงเหลือ		35,000.00		-1,280.47	-							
<b>ครั้งที่ 1</b>	<b>รายละเอียดค่าใช้จ่าย</b>												
28/1/61	ค่าวัสดุคอมพิวเตอร์ (UPS)	1823921							1,790.00				1,790.00
28/1/61	SANDISK USB3/SEAGATE BACKUP	30081							3,387.00				3,387.00
28/1/61	อุปกรณ์ต่างๆ	006558							674.00				674.00
	<b>รวมครั้งที่ 1</b>								5,851.00	-	-	-	5,851.00
<b>ครั้งที่ 2</b>													
30/7/61	ค่าจ้างวิเคราะห์ผล								3,000.00				3,000.00
30/8/61	ค่าจ้างพิมพ์รายงาน								3,000.00				3,000.00
30/8/61	ค่าจัดทำรูปเล่มรายงาน								2,000.00				2,000.00
10/9/61	ค่าวัสดุคอมพิวเตอร์ (adapter)	01N56109 03424							2,100.00				2,100.00
2/2/61	ค่าสารเคมี	RC610202009							6,473.50				6,473.50
13/5/61	ค่าสารเคมี	IV18-051304							13,855.97				13,855.97
	<b>รวมครั้งที่ 2</b>								8,000.00	22,429.47	-	-	23,955.97

## ประวัตินักวิจัย

### ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล ดร.รัฐวรรธน์ แดงเงิน

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

### ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
ปร.ด.(เคมี)	เคมี	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	2559
วท.ม.(เคมี)	เคมี	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	2554
วท.บ.(วิทยาศาสตร์เชิงคำนวณ)	วิทยาศาสตร์เชิงคำนวณ	มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์	2552

### สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ

- การศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้น และสมบัติเชิงแสงของสารประกอบอินทรีย์ด้วยระเบียบวิธีทางเคมีคำนวณ
- การออกแบบและการศึกษาวัสดุนาโนเพื่อประยุกต์ใช้งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยา และวัสดุดูดซับด้วยระเบียบวิธีทางเคมีคำนวณ

### ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2561	การวิจัยเรื่อง “การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-พริดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์” ได้รับ “ทุนส่งเสริมนักวิจัย” งบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 ระยะเวลา 1 ปี	คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2561	การวิจัยเรื่อง “การจำลองพลวัตของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้นของ 2,5-บิส(2'-เบนซอกซาโซลิล)ไฮโดรควิโนน” ได้รับ “ทุนส่งเสริมนักวิจัย” งบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 ระยะเวลา 1 ปี	คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2561	การวิจัยเรื่อง “การศึกษาเชิงคำนวณของพลวัตควอนตัมโดยการจำลอง Path Integral” ได้รับ ทุน Grants-in-Aid for Scientific Research (KAKENHI) research funds ประเทศญี่ปุ่น ระยะเวลา 2 เดือน	ประเทศญี่ปุ่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2562	การวิจัยเรื่อง “การศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้นของโมเลกุลเรืองแสงเพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดเรืองแสง” ได้รับ “ทุนงานวิจัยเชิงวิชาการ” งบประมาณเงินรายได้ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2562 ระยะเวลา 1 ปี	คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
------	---	---

#### ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

#### ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

- Daengngern, R., Sataeh, R., Saelee, T., Kerdpol, K., Kungwan, N. (2019) Excited-state intramolecular proton transfer reactions of 2,5-bis(2'-benzoxazolyl)hydroquinone and its water cluster exhibiting single and double proton transfer: A TD-DFT dynamics simulation, *J. Mol. Liq., In press*, doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110889.
- Roongcharoen, T., Kungwan, N., Daengngern, R., Sattayanon, C. (2019) Nitric oxide oxidation on warped nanographene (C<sub>80</sub>H<sub>30</sub>): a DFT study, *Theor. Chem. Acc.*, 138, 18.
- Daengngern, R., Kungwan, N., Camacho, C., Irle, S. (2018) Theoretical prediction and analysis of the UV/Vis absorption and emission spectra of chiral carbon nanorings, *J. Phys. Chem. A*, 122, 7284-7292.
- Daengngern, R., Maitarad, P., Shi, L., Zhang, D., Kungwan, N., Promarak, V., Meeprasert, J. Namuangruk, S. (2018) Oxotitanium-porphyrin for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>: A theoretical mechanistic study, *New J. Chem.*, 42, 16806-16813.
- Jiwalak, N., Daengngern, R., Rungrotmongkol, T., Jungsuttiwong, S., Namuangruk, S., Kungwan, N., Dokmaisrijan, S. (2018) A spectroscopic study of indigo dye in aqueous solution: A combined experimental and TD-DFT study, *J. Lumin.*, 204, 568-572.
- Sataeh, R., Prommin, C., Chansen, W., Kerdpol, K., Daengngern, R., Kungwan, N. (2018) The effect of intermolecular hydrogen bonding played by protic solvents on the excited state proton transfer of 3-hydroxyflavone: A TD-DFT static and molecular dynamics study, *J. Mol. Liq.*, 252, 428-438.
- Girdthep, S., Sirirak, J., Daranarong, D., Daengngern, R., Chayabutra, S. (2018) Physico-chemical characterization of natural lake pigments obtained from *Caesalpinia Sappan* Linn. and their composite films for poly(lactic acid)-based packaging materials, *Dyes Pigm.*, 157, 27-39.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Prommin, C., Kanlayakan, N., Chansen, W., Salaeh, R., Kerdpol, K., **Daengngern, R.**, Kungwan, N. (2017) Theoretical Insights on Solvent Control of Intramolecular and Intermolecular Proton Transfer of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole, *J. Phys. Chem. A*, **121**, 5773-5784.

- Manojai, N., **Daengngern, R.**, Kerdpol, K., Ngaojampa, C., Kungwan, N. (2017) Heteroatom effect on photophysical properties of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole and its derivatives as fluorescent dyes: a TD-DFT study, *J. Lumin.*, **188**, 275-282.

- Chansen, W., Salaeh, R., Kerdpol, K., **Daengngern, R.**, Prommin, C., Kungwan, N. (2017) Theoretical study on influence of geometry controlling over the excited-state intramolecular proton transfer of 10-hydroxybenzo[h]quinoline and its derivatives, *Comput. Theor. Chem.*, **1113**, 42-51.

#### การเสนอผลงานวิชาการ

- 16 – 21 กรกฎาคม 2560: Poster presentation ณ '28<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry (ICP 2017)' Palais de la Musique et des Congres, Strasbourg, France

- 3 – 4 สิงหาคม 2560: Poster presentation ณ '21<sup>st</sup> International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE21)', Thailand Science Park, Pathum Thani

- 31 ตุลาคม – 3 พฤศจิกายน 2560: Oral presentation ณ 'The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference, MRS-Thailand 2017)', The Empress Hotel, Chiang Mai

- 22 – 23 มีนาคม 2561: Oral presentation ณ 'The 1<sup>st</sup> Taiwan Thailand Vietnam Workshop on Theoretical and Computational Chemistry', Academia Sinica, Taipei, Taiwan

- 2 – 3 สิงหาคม 2561: Poster presentation ณ 'The 22<sup>nd</sup> International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE22)' Faculty of Science, Chulalongkorn University, Thailand.

- 26 – 31 สิงหาคม 2561: Poster presentation ณ 'The 35<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry (ICSC2018)' Hunguest Hotel Forras, Szeged, Hungary.

- 18 – 20 ธันวาคม 2561: Poster presentation ณ 'The International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, and Polymers 2018 (ICAPPP 2018)' ณ Chulalongkorn University Main Auditorium, Chulalongkorn University, Thailand.

- 17 – 20 มกราคม 2562: Poster presentation ณ 'The 2nd Taiwan-Thailand-Vietnam Workshop on Theoretical and Computational Chemistry' ณ Thailand Science Park, Pathum Thani

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 7 – 8 กุมภาพันธ์ 2562: Poster presentation ณ ‘Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019)’ ณ Bangkok International Trade & Exhibition Centre (BITEC), Bangkok, Thailand.

อื่นๆ

- 31 พฤษภาคม – 31 กรกฎาคม 2561 ปฏิบัติการวิจัยเรื่อง Computational Studies of Quantum Dynamics with Path Integral Simulations ณ Yokohama City University ประเทศญี่ปุ่น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้