

การศึกษาทางทฤษฎีของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายใน
โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงของ 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน
และอนุพันธ์

THEORETICAL INSIGHTS INTO PHOTOINDUCED
INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER REACTION OF
2-(PYRAZOLYL)PYRIDINE AND ITS DERIVATIVES



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2562

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**THEORETICAL INSIGHTS INTO PHOTOINDUCED
INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER REACTION OF
2-(PYRAZOLYL)PYRIDINE AND ITS DERIVATIVES**



**WILASINEE BURINWATANA
WISARUT WONGHAJAK**

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2019**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การศึกษาทางทฤษฎีของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงของ 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีนและอนุพันธ์

THEORETICAL INSIGHTS INTO PHOTOINDUCED INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER REACTION OF 2-(PYRAZOLYL)PYRIDINE AND ITS DERIVATIVES

ชื่อนักศึกษา

นางสาววิลาสินี บุรินทร์วัฒนา รหัสนักศึกษา 59050484
นายวิศรุต วงศ์หาจักร รหัสนักศึกษา 59050485

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2562

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.รฐวรธรณ์ แดงเงิน

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.พัชราภรณ์ วีระชนะศักดิ์ ประธานกรรมการ	พิฬ
ผศ.ดร.การุณย์ สาดอ่อน กรรมการ	การุณย์ สาดอ่อน
ผศ.ดร.รฐวรธรณ์ แดงเงิน กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	รฐวรธรณ์

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาทางทฤษฎีของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงของ 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีนและอนุพันธ์	
ชื่อนักศึกษา	นางสาววิลาสินี บุรินทร์วัฒนา	รหัสนักศึกษา 59050484
	นายวิศรุต วงศ์หาจักร	รหัสนักศึกษา 59050485
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)	
ปีการศึกษา	2562	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.รฐวรธรณ์ แดงเงิน	

บทคัดย่อ

โมเลกุลเรืองแสงที่เกิดจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) สามารถใช้รวบรวมสเปกตรัมการคายแสงที่มีสีหลากหลายสีได้ การเกิดขึ้นของโฟโตโครมิซึมจากปฏิกิริยา ESIPT ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีที่สามารถย้อนกลับไปมาหรือการเรืองแสงคู่ ซึ่งถูกนำมาใช้งานอย่างหลากหลายเช่น สีย้อมฟลูออเรสเซนซ์ สารเรืองแสงในหลอดฟลูออเรสเซนซ์หรือใช้ในไดโอดเปล่งแสงและใช้เป็นตัวตรวจวัด pH โดยการพิจารณาการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ต่อค่า pH ซึ่งข้อมูลรายละเอียดสำหรับการคำนวณอิเล็กทรอนิกส์และสเปกตรัมที่เกิดจากการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลในสภาวะกระตุ้นของ 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีนและอนุพันธ์เพื่อใช้ตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์โดยศึกษาอย่างเป็นระบบด้วยระเบียบวิธีทางทฤษฎี TD-B3LYP/TZVP โดยเรามุ่งเน้นศึกษาสมบัติทางกายภาพเชิงแสงจากการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของระบบด้วยการแทนหมู่รับอิเล็กตรอนและหมู่ให้อิเล็กตรอนบนสารที่ให้โปรตอน (บนหมู่ไพราโซลิล) โดยเป้าหมายในงานวิจัยนี้คือเพื่อความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับกระบวนการ ESIPT และผลจากการแทนหมู่แทนที่จะสามารถใช้ตรวจวัดการเกิดฟลูออเรสเซนซ์และวัสดุที่เรืองแสงได้ ดังนั้นข้อมูลที่ได้จากการศึกษาในครั้งนี้อาจทำให้เห็นภาพที่ชัดเจนมากขึ้นสำหรับการออกแบบโมเลกุลของวัสดุเรืองแสงและการประยุกต์ต่างๆ ต่อไปได้

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น; 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน

Title	THEORETICAL INSIGHTS INTO PHOTOINDUCED INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER REACTION OF 2-(PYRAZOLYL)PYRIDINE AND ITS DERIVATIVES
Students	Miss Wilasinee Burinwatana Student ID 59050484 Mr. Wisarut Wonghajak Student ID 59050485
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2019
Advisor	Asst. Prof. Dr. Rathawat Daengngern

Abstract

Fluorescence based molecules exhibiting excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) can be used to obtain a variety of light emission spectra. Photochromism arising from the ESIPT reaction causes reversible color changes or dual fluorescence which is employed in many applications such as fluorescent dyes, fluorescent tubes or light-emitting diodes (LEDs) and fluorescent pH sensors. Detailed information for electronic and spectral calculations driven by ESIPT of 2-(pyrazolyl)pyridine and its derivatives for use as fluorescence probes was investigated systematically by TD-B3LYP/TZVP level of theory. We focused on the photophysical properties from the modification of the structure with different electron withdrawing and electron donating substituents on a proton donor moiety (on the pyrazolyl group). Our goals for this research are to obtain a fundamental understanding of the ESIPT process and the role played by substituents at the molecular level for use in controllable fluorescent probes and luminescent materials. Therefore, the obtained information from the studied systems can provide a molecular design and controllable colors of fluorescent materials and applications.

Keywords: Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT), 2-(Pyrazolyl)pyridine

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ผศ.ดร.รัฐวรรณ แดงเงิน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ผู้ซึ่งให้ความรู้ คำปรึกษา และข้อเสนอแนะ ตลอดจนตรวจทานแก้ไขโครงการพิเศษจนเสร็จสมบูรณ์ ผู้เขียนขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

ขอขอบพระคุณ ดร.พัชราภรณ์ วีระชนะศักดิ์ ที่กรุณารับเป็นประธานกรรมการสอบโครงการพิเศษ ผศ.ดร.การุณย์ สาดอ่อน ที่กรุณาเป็นกรรมการการสอบโครงการพิเศษ ตลอดจนให้คำแนะนำและแก้ไขรูปเล่มเป็นอย่างดี อันเป็นประโยชน์ต่อการทำโครงการพิเศษในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้ข้าพเจ้าสำเร็จการศึกษา

สุดท้ายนี้หากมีความผิดพลาดประการใด ผู้เขียนขอภัยเป็นอย่างสูงและผู้เขียนหวังว่าโครงการพิเศษเล่มนี้คงมีประโยชน์บ้าง ไม่น่ามากนักสำหรับผู้สนใจ

วิลาสินี บุรินทร์วัฒนา
วิศรุต วงศ์หาจักร

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ญ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	2
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขต.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	4
2.1.1 Photoluminescence.....	4
2.1.1.1 Fluorescence.....	4
2.1.1.2 Phosphorescence.....	4
2.2 หลักการของ Photoluminescence.....	4
2.2.1 กระบวนการกระตุ้น.....	4
2.2.2 กระบวนการลดระดับพลังงาน.....	6
2.3 ลักษณะของโครงสร้างโดยทั่วไปของสารที่เกิดฟลูออเรสเซนส์ได้.....	6
2.3.1 โครงสร้างที่มี Fluorophore.....	6
2.3.1.1 โครงสร้างที่เกิด ESIPT.....	7
2.4 ปฏิกริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT).....	8
2.5 Stokes shift.....	9
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	13
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	18
4.1 โครงสร้างที่เสถียรสภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1).....	18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.1 พารามิเตอร์เชิงโครงสร้าง	20
4.1.1.1 ผลของความยาวพันธะ	20
4.1.1.1.1 ผลของความยาวพันธะของโครงสร้างนอร์มัล	20
4.1.1.1.2 ผลของความยาวพันธะของโครงสร้างเทาโทเมอร์	22
4.1.1.2 ผลของมุมพันธะ	23
4.1.1.2.1 ผลของมุมพันธะของโครงสร้างนอร์มัล	23
4.1.1.2.2 ผลของมุมพันธะของโครงสร้างเทาโทเมอร์	25
4.1.1.3 ผลของมุมไดฮีดรัล	26
4.1.1.3.1 ผลของมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างนอร์มัล	27
4.1.1.3.2 ผลของมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างเทาโทเมอร์	28
4.2 สเปกตรัมของการดูดกลืนและการคายแสง	30
4.2.1 สเปกตรัม UV/Vis ของโครงสร้างนอร์มัล	30
4.2.1.1 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน หรือ HPP	30
4.2.1.2 TBPP	31
4.2.1.3 MPP	32
4.2.1.4 TFMPP	33
4.2.1.5 TCMPP	33
4.2.1.6 CNPP	34
4.2.1.7 PhPP	35
4.2.2 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างนอร์มัลและเทาโทเมอร์	37
4.2.2.1 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างนอร์มัล	37
4.2.2.1.1 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน หรือ HPP	37
4.2.2.1.2 TBPP	38
4.2.2.1.3 MPP	39
4.2.2.1.4 TFMPP	39
4.2.2.1.5 TCMPP	40
4.2.2.1.6 CNPP	41

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.2.1.7 PhPP.....	41
4.2.2.2 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างเทาโทเมอร์.....	42
4.2.2.2.1 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน หรือ HPP.....	43
4.2.2.2.2 TBPP.....	44
4.2.2.2.3 MPP.....	44
4.2.2.2.4 TFMPP.....	45
4.2.2.2.5 TCMPP.....	46
4.2.2.2.6 CNPP.....	46
4.2.2.2.7 PhPP.....	47
4.3 Stroke shift.....	48
4.3.1 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน หรือ HPP.....	49
4.3.2 TBPP.....	49
4.3.3 MPP.....	50
4.3.4 TFMPP.....	51
4.3.5 TCMPP.....	51
4.3.6 CNPP.....	52
4.3.7 PhPP.....	53
4.4 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุล.....	54
4.4.1 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่โครงสร้างนอร์มัล.....	54
4.4.1.1 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่โครงสร้างนอร์มัล ที่สถานะพื้น (S_0).....	54
4.4.1.2 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโครงสร้างนอร์มัล ที่สถานะกระตุ้น (S_1).....	56
4.4.2 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโครงสร้างเทาโทเมอร์.....	59
4.4.2.1 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโครงสร้างเทาโทเมอร์ ที่สถานะพื้น (S_0).....	59
4.4.2.2 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโครงสร้างเทาโทเมอร์ ที่สถานะกระตุ้น (S_1).....	61

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.5 พลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1).....	62
4.5.1 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน หรือ HPP	63
4.5.2 อิทธิพลของหมู่ให้อิเล็กตรอน.....	64
4.5.2.1 MPP	64
4.5.2.2 TBPP	65
4.5.2.3 PhPP	66
4.5.3 อิทธิพลของหมู่รับอิเล็กตรอน	67
4.5.3.1 CNPP.....	68
4.5.3.2 TCMPP	69
4.5.3.3 TFMPP.....	70
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	72
เอกสารอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก	75
ภาคผนวก ก	76

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 ความยาวพันธะของโครงสร้างที่เสถียรที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้น.....	22
4.2 ตารางสรุปความยาวพันธะของโครงสร้างเทาโทเมอร์	23
4.3 ตารางมุมพันธะของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1).....	25
4.4 ตารางมุมพันธะของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1).....	26
4.5 ตารางมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1).....	28
4.6 ตารางมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1).....	29
4.7 ตารางสรุปการคำนวณการดูดกลืนพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลเมื่อ H คือ HOMO และ L คือ LUMO.....	30
4.8 ตารางสรุปการคำนวณการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัล.....	37
4.9 ตารางสรุปการคำนวณการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์.....	43
4.10 ตารางสรุปการคำนวณผลต่างการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลและเทาโทเมอร์.....	48
4.11 ตารางแสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของอนุพันธ์ต่างๆของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะพื้น (S_0).....	54
4.12 ตารางแสดงผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) ของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะพื้น (S_0).....	55
4.13 ตารางแสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะกระตุ้น (S_1).....	56
4.14 ตารางแสดงผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) ของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะกระตุ้น (S_1).....	57
4.15 ตารางแสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0).....	59
4.16 ตารางแสดงผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) ของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0).....	60
4.17 ตารางแสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1).....	61
4.18 ตารางแสดงผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) ของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0).....	62
4.19 ตารางระดับพลังงานก่อกัมมันต์ของอนุพันธ์ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนในสภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1).....	67

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.20 ตารางระดับพลังงานก่อกัมมันต์ของอนุพันธ์ที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอนในสถานะพื้น (S_0) และที่สถานะกระตุ้น (S_1).....	71



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างโมเลกุล 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีน (เมื่อ R คือ H) และอนุพันธ์.....	2
1.2 โครงสร้างนอร์มัล (ซ้าย), โครงสร้างเทาโทเมอร์ (ขวา) เมื่อ R= HPP (-H), MPP (-CH ₃), TBPP (-C(CH ₃) ₃), PHPP (-C ₆ H ₆), CNPP (-CN), TCMPP (-CCL ₃), TFMPP (-CF ₃).....	2
2.1 ระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสี	6
2.2 ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีของฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore).....	7
2.3 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลที่สามารถเกิด ESIPT ได้.....	7
2.4 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุล ที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT)	8
2.5 แผนภาพแสดงการคายพลังงานที่เกิดขึ้นพร้อมกันของโครงสร้างนอร์มัลและเทาโทเมอร์ ที่สภาวะกระตุ้นในเกิดปฏิกิริยา ESIPT (เมื่อ FL คือ Fluorescence).....	9
2.6 กราฟแสดงความต่างของ Strokes shift ที่เกิดขึ้น	10
3.1 โปรแกรม GaussView 5.0	13
3.2 โปรแกรม Gaussian09	14
3.3 ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO (a.u.).....	15
3.4 โปรแกรม Gabedit	16
4.1 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่ทำการศึกษาทั้ง 7 โครงสร้าง ในสภาวะพื้น (S ₀) ได้แก่ (ก) HPP (ข) MPP (ค) TBPP (ง) TCMPP (จ) CNPP (ฉ) TFMPP และ (ช) PhPP ...	18
4.2 โครงสร้างนอร์มัล (Normal from) ฝั่งซ้าย และโครงสร้างเทาโทเมอร์ (Tautomer form) ฝั่งขวา ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 7 โครงสร้าง ที่สภาวะกระตุ้น (S ₁) ได้แก่ (ก) HPP (ข) MPP (ค) TBPP (ง) TCMPP (จ) CNPP (ฉ) TFMPP และ (ช) PHPP.....	20
4.3 แสดงตัวอย่างโมเลกุลที่ทำการศึกษาความยาวพันธะที่ บริเวณ H•••N C-R และ C2-C1	21
4.4 แสดงตัวอย่างโมเลกุลของโครงสร้างที่ทำการศึกษาความยาวพันธะที่ตำแหน่ง NHN และ CNH	24
4.5 แสดงตัวอย่างโมเลกุลที่ทำการศึกษาความยาวพันธะที่ตำแหน่ง N(2)C(2)C(1)N(1) และ C(2)C(1)N(1)H.....	27
4.6 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ HPP	31
4.7 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ TBPP	32
4.8 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ MPP	33
4.9 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ TFMPP	33
4.10 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ TCMPP.....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ CNPP.....	35
4.12 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของอนุพันธ์ PhPP	35
4.13 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ HPP.....	38
4.14 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ TBPP.....	38
4.15 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ MPP	39
4.16 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ TFMPP.....	40
4.17 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ TCMPP	40
4.18 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ CNPP.....	41
4.19 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ PhPP.....	42
4.20 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ HPP	43
4.21 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ TBPP	44
4.22 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ MPP	45
4.23 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ TFMPP.....	45
4.24 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ TCMPP	46
4.25 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ CNPP	47
4.26 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ PhPP.....	47
4.27 Stroke shift ของ HPP	49
4.28 Stroke shift ของ TBPP.....	50
4.29 Stroke shift ของ MPP.....	50
4.30 Stroke shift ของ TFMPP.....	51
4.31 Stroke shift ของ TCMPP.....	52
4.32 Stroke shift ของ CNPP.....	52
4.33 Stroke shift ของ PhPP	53
4.34 แผนภาพพลังงานศักย์ของ HPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1).....	63
4.35 แผนภาพพลังงานศักย์ของ MPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1).....	64
4.36 แผนภาพพลังงานศักย์ของ TBPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)	65
4.37 แผนภาพพลังงานศักย์ของ PhPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)	66
4.38 แผนภาพพลังงานศักย์ของ CNPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1).....	68
4.39 แผนภาพพลังงานศักย์ของ TCMPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1).....	69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่

หน้า

4.40 แผนภาพพลังงานศักย์ของ TFMP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)..... 70



คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
HPP	3-Hydrogen-5-(2-pyridyl)-pyrazole
MPP	3-Methyl-5-(2-pyridyl)-pyrazole
TBPP	3-Tert-butyl-5-(2-pyridyl)-pyrazole
PHPP	3-Phenyl-5-(2-pyridyl)-pyrazole
CNPP	3-Cyanide-5-(2-pyridyl)-pyrazole
TCMPP	3-Trichloromethyl-5-(2-pyridyl)-pyrazole
TFMPP	3-Trifluoromethyl-5-(2-pyridyl)-pyrazole
ESIPT	Excited-state intramolecular proton transfer
LEDs	Light-emitting diodes
FL	Fluorescence
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
E_{gap}	ผลต่างของระดับพลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

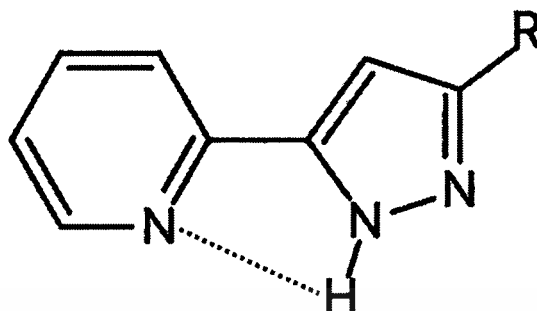
สืบเนื่องจากการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอย่างรวดเร็ว ทำให้มีการพัฒนาวัสดุหรือสารชนิดใหม่ๆ เกิดขึ้นอย่างมากโดยเฉพาะความต้องการในการใช้ประโยชน์ของวัสดุเชิงแสง (Optical materials) ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของการวิจัยและพัฒนาเพื่อหาวัสดุเชิงแสงชนิดใหม่ๆ ที่มีประสิทธิภาพที่ดีกว่าหรือที่แตกต่าง จึงทำให้นักวิจัยในด้านการหาสารชนิดใหม่ซึ่งมีคุณสมบัติเชิงแสงได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย เพื่อนำไปพัฒนาหรือประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น

ปัจจุบันการสังเคราะห์สารประกอบที่สามารถแสดงสมบัติในการเปล่งแสง (Photoluminescence) ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะการเปล่งแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ได้ อาทิ ด้านอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นสีย้อมฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescent dye), สารวาวแสงในหลอดฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescent tube) หรือใช้ในไดโอดเปล่งแสง (Light-emitting diodes; LEDs), ใช้เป็นตัวตรวจวัด pH โดยการดูการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ต่อค่า pH (Fluorescent pH sensor) อีกทั้งประยุกต์ใช้สารฟลูออเรสเซนซ์ทางด้านชีวเคมีและชีวการแพทย์ เช่น เป็นตัวตรวจจับฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งจำเพาะเจาะจงกับโปรตีนหรือดีเอ็นเอ (Fluorescent protein หรือ Fluorescent DNA probe) และใช้ฟลูออเรสเซนซ์สำหรับคุณลักษณะเซลล์ (Fluorescence cell imaging) เป็นต้น ซึ่งจะเห็นถึงประโยชน์มากมายของสารฟลูออเรสเซนซ์

ซึ่งสารที่ทางผู้วิจัยได้ทำศึกษาคือสารประกอบที่มีสมบัติเชิงแสง เป็นสารที่มีวงอะโรมาติกและมีพันธะคู่แบบคอนจูเกต (Conjugate double-bonds) รวมถึงยังมีพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยา ESIP T ได้ ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่ได้รับการศึกษาในวงกว้างในช่วงที่ผ่านมา เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน เช่น Photo-luminescence, Biological sensor เป็นต้น โดยอาศัยหลักการการกระตุ้นด้วยแสงและการคายแบบฟลูออเรสเซนซ์ โดยทั่วไปของสารประกอบโครงสร้างที่สถานะพื้น (Ground state) จะเสถียรกว่าโครงสร้างที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited state) ซึ่งเมื่อโครงสร้างถูกกระตุ้นไปเป็นสถานะกระตุ้นก็จะตกกลับมายังสถานะพื้นและมีการคายพลังงาน หรือ โฟตอน (Photon) ออกมาเรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ ปฏิกิริยา ESIP T ส่วนใหญ่มักเกิดกับโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่แข็งแรง หากตำแหน่งตัวให้โปรตอนอยู่ห่างจากตำแหน่งตัวรับโปรตอน ก็จำเป็นต้องอาศัยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (Intermolecular hydrogen bond) ซึ่งโมเลกุลที่นำมาศึกษาเป็นโมเลกุลของ 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน ซึ่งมีโครงสร้างที่สามารถเกิดการเรืองแสงและเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนได้ ในงานวิจัยนี้จึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศึกษาผลจากการเติมหมู่อนุพันธ์ที่แตกต่างกันเพื่อหาโครงสร้างของสารที่สามารถถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้นได้ดีที่สุด [1,2]

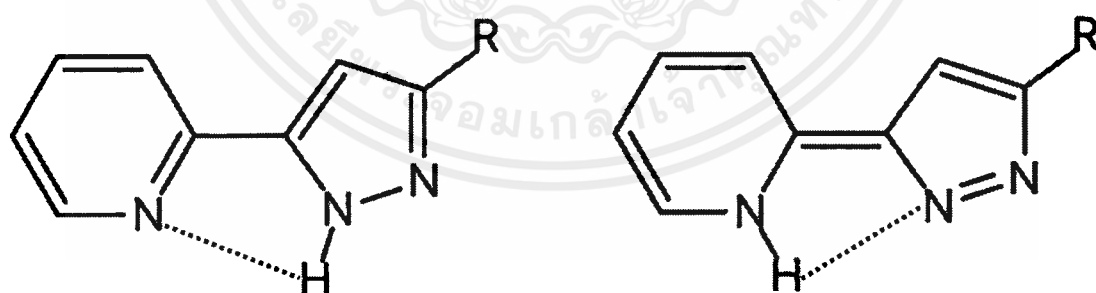


รูปที่ 1.1 โครงสร้างโมเลกุล 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีน (เมื่อ R คือ H และอนุพันธ์)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1) เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของ 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีนและอนุพันธ์

2) เพื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ ณ ตำแหน่ง R ที่มีผลต่อการเกิดการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น เมื่อ R คือ Hydrogen, Methyl, *tert*-Butyl, Phenyl, Cyanide, Trichloromethyl และ Trifluoromethyl ของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) และโครงสร้างเทาโทเมอร์ (Tautomer form) โดยตั้งชื่อดังนี้ เมื่อ R = HPP (-H), MPP (-CH₃), TBPP (-C(CH₃)₃), PHPP (-C₆H₅), CNPP (-CN), TCMPP (-CCl₃), และ TFMPP (-CF₃)



รูปที่ 1.2 โครงสร้างนอร์มัล (ซ้าย), โครงสร้างเทาโทเมอร์ (ขวา) เมื่อ R= HPP (-H), MPP (-CH₃), TBPP (-C(CH₃)₃), PHPP (-C₆H₅), CNPP (-CN), TCMPP (-CCl₃), TFMPP (-CF₃)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ศึกษาโครงสร้างและพลังงานที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้นของ 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีนและอนุพันธ์ที่แตกต่างกัน
- 2) วิเคราะห์เชิงโครงสร้าง พลังงาน และกลไกของการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ของ 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีนและอนุพันธ์ในสภาวะแก๊สเท่านั้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) เพื่อนำองค์ความรู้ที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีเชิงลึกระดับโมเลกุลไปออกแบบและพัฒนาเป็นสารเรืองแสงชนิดใหม่
- 2) เพื่อใช้สนับสนุนหรือยืนยันผลก่อนการสังเคราะห์จริงในห้องปฏิบัติการทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายและเวลา
- 3) สามารถใช้บอกกลไกการเกิดปฏิกิริยาของระบบนี้และระบบใกล้เคียงได้ เนื่องจากการทดลองจริงในห้องปฏิบัติการอาจจะทำได้ยาก จึงสามารถจำลองและตรวจสอบผลก่อน



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

2.1.1 Photoluminescence

Photoluminescence เป็นกระบวนการคายพลังงาน (เปล่งแสง) เกิดจากอิเล็กตรอนของอะตอมหรือโมเลกุลได้รับพลังงานจากการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้ถูกกระตุ้นจากสถานะพื้น (S_0) ไปสู่สถานะกระตุ้น (S_1) แล้วตกกลับสู่สถานะพื้น (S_0) โดยเกิดการคายพลังงานออกมา ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

2.1.1.1 Fluorescence

ฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) คือ พลังงานที่ปล่อยออกมาในรูปของโฟตอนและเกิดการเปล่งแสงเกือบทันทีที่ใช้เวลา 10^{-9} - 10^{-7} วินาที

2.1.1.2 Phosphorescence

ฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) คือ พลังงานที่ปล่อยออกมาในรูปของโฟตอนและเกิดการเปล่งแสงออกมาโดยใช้เวลา 10^{-3} วินาที หรือนานกว่านั้น จึงทำให้น่า Fluorescence มาใช้ในการวิเคราะห์ผลทางเคมีมากกว่า Phosphorescence

2.2 หลักการของ Photoluminescence

2.2.1 กระบวนการกระตุ้น (Excitation)

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (Excited state) จะต้องมีกลไกที่จะลดพลังงานที่มากเกินไปมาสู่สถานะพื้น (Deexcited state)

ถ้าให้มัลติพลิตี (Multiplicity) ของโมเลกุลเป็น M ซึ่งแสดงถึง Orbital angular momentum ของแต่ละสถานะ (State) และเกี่ยวข้องกับ Spin ดังสมการ

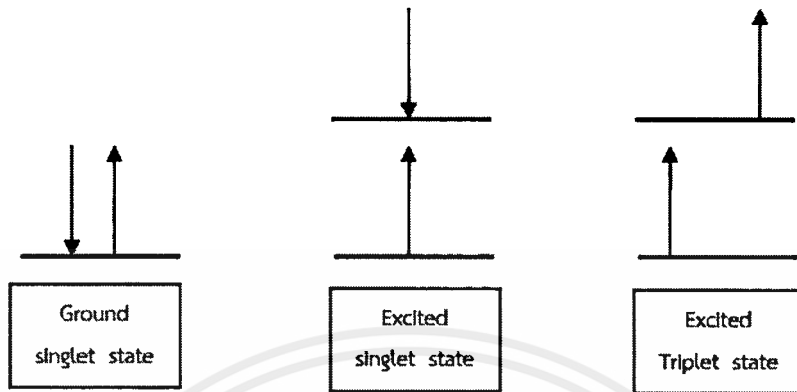
$$M = 2S + 1$$

S = Spin quantum number ของโมเลกุล และเป็นผลรวมของ Spin ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลสำหรับโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ $S=0$ เพราะโมเลกุลมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ดังนั้นสถานะที่มีพลังงานต่ำที่สุด ซึ่งเรียกว่าสถานะพื้น อิเล็กตรอนจะต้องอยู่เป็นคู่ (Pair)

$$S = (+1/2) - (1/2) = 0$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$M = 2(0) + 1 = 1$ เรียกว่า Singlet state (single electronic state) และให้ singlet state พื้น (Ground singlet state) เป็น S_0 ถ้าเป็น S_1 และ S_2 จะหมายถึง Singlet state กระตุ้นที่หนึ่งและที่สองตามลำดับ (First and second excited singlet states)



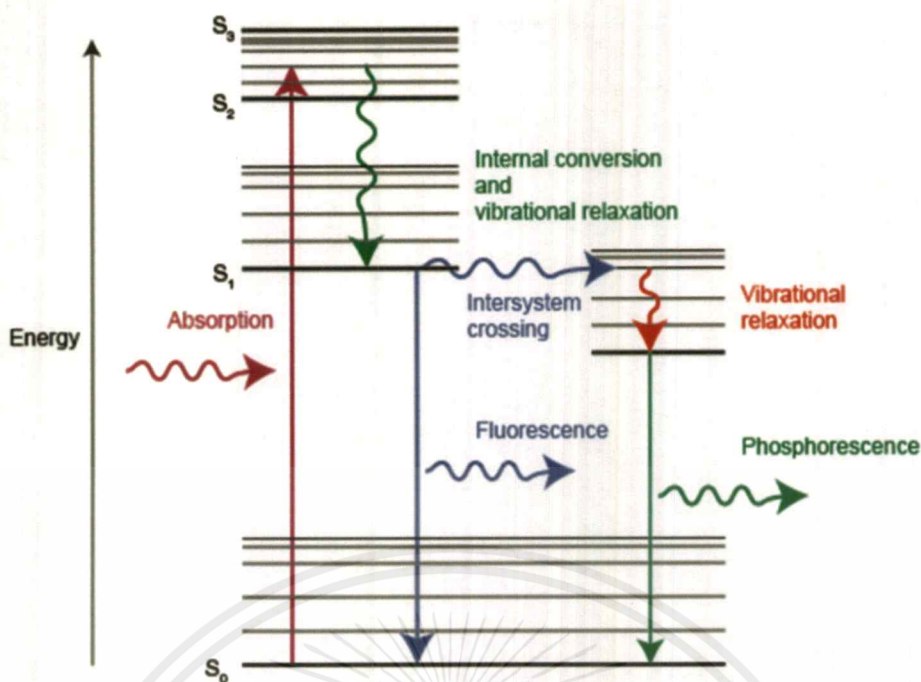
ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งมีโอกาสที่เปลี่ยน Spin กลับด้าน ดังนั้น

$$S = (+1/2) + (+1/2) = 1$$

$$M = (2 \times 1) + 1 = 3 \text{ เรียกว่า Triplet state}$$

และ Triplet state ที่มีพลังงานต่ำที่สุดให้เป็น T_1 ดังนั้น โมเลกุลใดที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่จึงไม่สามารถมี Triplet state พื้น (Ground triplet state) เพราะอิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำที่สุดมี Paired spin ดังนั้นโมเลกุลที่มีหนึ่ง Unpaired อิเล็กตรอน (จำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่) จึงมีสถานะเป็น Doublet state เช่น พวก Free radicals เป็นต้น

เพื่อให้เห็นกระบวนการเกิดการกระตุ้นเนื่องจากดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสีสามารถแสดงได้ง่ายๆ โดยแผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่ [3]

2.2.2 กระบวนการลดระดับพลังงาน (Deexcitation)

เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นไปสู่สถานะกระตุ้น (Excited state) S_2 หรือสูงกว่าการที่โมเลกุลจะกลับลงมาสู่สถานะพื้นนั้นจะมีกลไกหลายขั้นตอน ถ้าโมเลกุลนั้นอยู่ในสารละลาย โมเลกุลนั้นสามารถลด Vibrational energy ที่เกินไปลงด้วยการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลาย กลายเป็นความร้อนโดยผ่านกระบวนการที่เรียกว่า Vibrational relaxation (VR) ในขณะเดียวกัน โมเลกุลที่อยู่ S_2 จะมีระดับพลังงานของ Vibrational energy ลดต่ำลงมาอยู่ในระดับเดียวกันกับ Vibrational energy ที่สูงของ Excited singlet แรก S_1 นั่นคือ S_2 พลังงานต่ำกลายเป็น S_1 พลังงานสูง เรียกว่าเกิดกระบวนการ Internal conversion (IC) กระบวนการลดพลังงานทั้งของ VR และ IC เกิดขึ้นรวดเร็ว (ประมาณ 10^{-12} วินาที) จนโมเลกุลลงมาสู่สถานะ S_1 โดยไม่มีการแผ่รังสี ดังนั้น จะเห็นว่าการ Deexcited จาก State สูงกว่า S_1 มาสู่ Vibrational energy ต่ำ ($v=0$) โดยมีการแผ่รังสีจะพบน้อยมีเพียงไม่กี่โมเลกุลที่เกิดแบบนี้ เช่น Azulene และอนุพันธ์ เมื่อโมเลกุลลงมาสู่ระดับพลังงาน S_1 ที่พลังงานต่ำแล้วก็จะเกิด Deexcited ไปสู่ S_0 โดยมีการให้โฟตอนเรียกว่า เกิดฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ซึ่งเกิดรวดเร็วมก

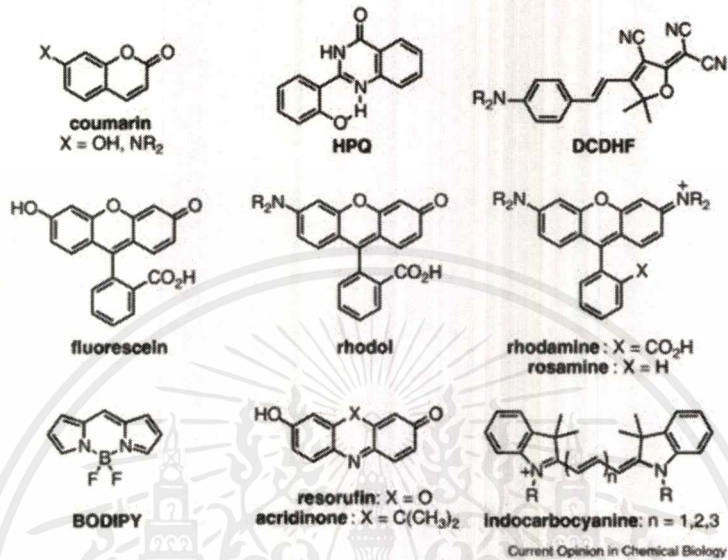
2.3 ลักษณะของโครงสร้างโดยทั่วไปของสารที่เกิดฟลูออเรสเซนซ์ได้

2.3.1 โครงสร้างที่มี Fluorophore

ฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore) เป็นส่วนที่มีความสามารถในการคายพลังงาน (เปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์) เมื่อมีการให้พลังงานหรือรับพลังงานในการกระตุ้นในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมโดยจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

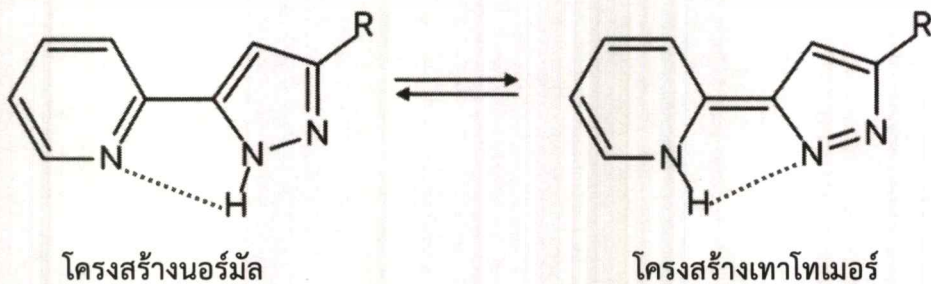
เปรียบเสมือนตัวแปลงสัญญาณเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของกลไกการตรวจจับของไอออนที่จำเพาะ (Recognition event) จะนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางแสง (Optical signal) ดังนั้นการพัฒนาประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์จึงขึ้นอยู่กับ การปรับเปลี่ยนโครงสร้างในส่วนของฟลูออโรฟอร์จึงเกิดการ พัฒนาประสิทธิภาพในด้านความไวของการตรวจจับของไอออนที่จำเพาะ (Sensitivity)



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีของฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore) [4]

2.3.1.1 โครงสร้างที่มี ESIPT

โมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนอยู่ภายใน (Intramolecular hydrogen bond) โดยมีการสร้างพันธะขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นหมู่ให้โปรตอน (Proton donor) เช่น หมู่ -OH หรือ -NH₂ และหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นหมู่รับโปรตอน (Proton acceptor) เช่น หมู่ C=N หรือ C=O โดยทั่วไปในสภาวะพื้นโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) จะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างเทาโทเมอร์ (Tautomer form หรือ T) เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นที่มากพอ

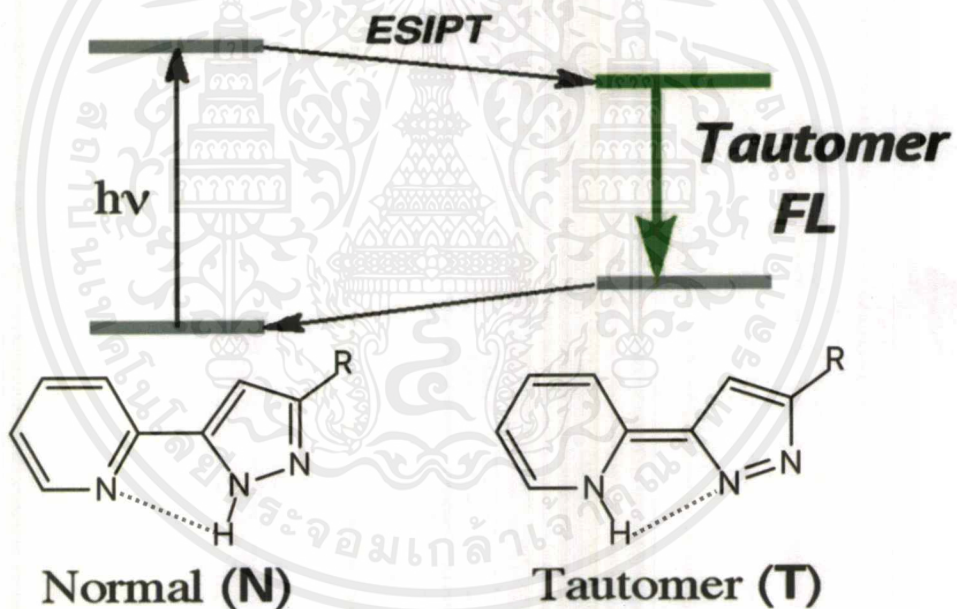


รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลที่สามารถเกิด ESIPT ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

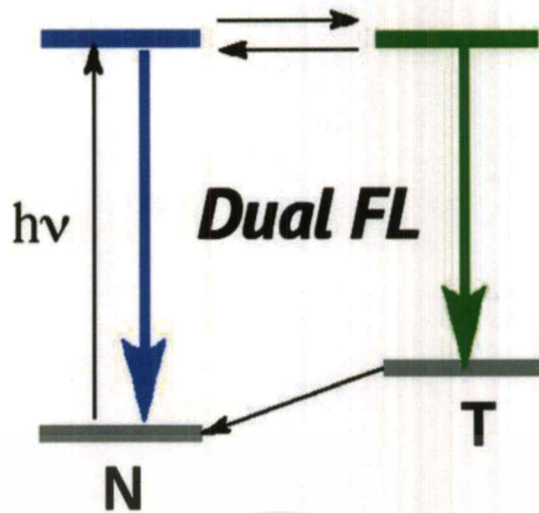
2.4 ปฏิกริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT)

ปฏิกริยานี้จะเกิดกับโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนอยู่ภายใน (Intramolecular hydrogen bond) โดยมีการสร้างพันธะขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นหมู่ให้โปรตอน (Proton donor) เช่น หมู่ $-OH$ หรือ $-NH_2$ และหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นหมู่รับโปรตอน (Proton acceptor) เช่น หมู่ $C=N$ หรือ $C=O$ โดยทั่วไปในสภาวะพื้นโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) จะเสถียรเนื่องจากพลังงานในการกระตุ้นไม่มากพอที่จะเคลื่อนที่ไปเป็นโครงสร้างเทาโทเมอร์ (Tautomer form หรือ T) ได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถเกิดปฏิกริยา ESIPT ได้ในสภาวะพื้น แต่ในทางกลับกันเมื่อโครงสร้างนอร์มัลถูกกระตุ้น โครงสร้างนอร์มัลที่อยู่ในสภาวะกระตุ้น (Normal form หรือ N^*) จะเกิดการถ่ายโอนไฮโดรเจนภายในโมเลกุล หรือเกิดปฏิกริยา ESIPT ขึ้นจะเกิดเป็นโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะกระตุ้นแทน (T^*) และเกิดการคายพลังงานเป็น Fluorescence ออกมาเพื่อตกกลับมาอยู่ในสภาวะพื้นตามเดิม (T) แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุล
ที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT)

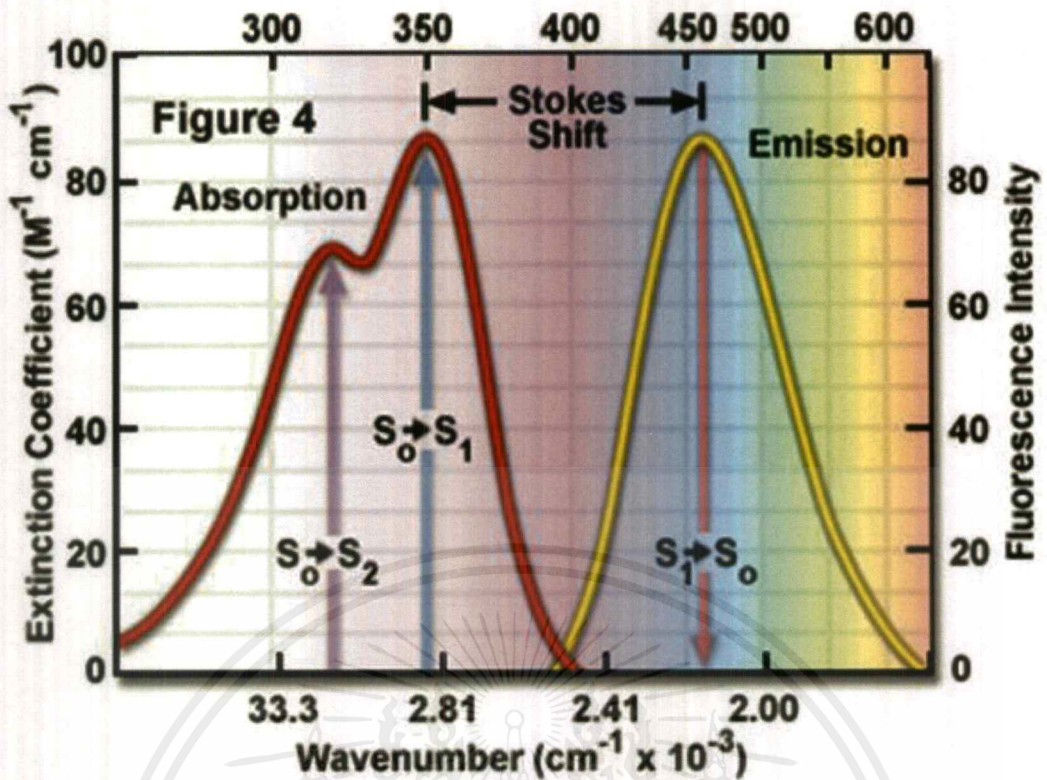
การคายพลังงานในปฏิกริยา ESIPT สามารถมีกรณีที่โครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะกระตุ้น (N^*) ตกกลับมาอยู่ในสภาวะพื้นเกิดขึ้นพร้อมกับโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะกระตุ้น (T^*) ตกกลับมาอยู่ในสภาวะพื้น จะมีการคายแสงออกมาพร้อมกันเรียกแสงที่เกิดขึ้นในสภาวะนี้ว่า “Dual fluorescence” แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงการคายพลังงานที่เกิดขึ้นพร้อมกันของโครงสร้างนอร์มัลและเทาโทเมอร์ ที่สภาวะกระตุ้นในเกิดปฏิกิริยา ES IPT (เมื่อ FL คือ Fluorescence)

2.5 Stokes shift

Stokes shift คือค่าการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสเปกตรัมการคายแสง โดยที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงปกติจะมีสเปกตรัมที่สั้นกว่าสเปกตรัมการคายแสง เราเรียกการเลื่อนไปของสเปกตรัมว่า Stokes shift โดยที่เราสามารถใช้ Stokes shift ในการยืนยันการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างได้เนื่องจากหากค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงและการคายแสงมี Stokes shift มีค่าใกล้เคียงกันแสดงว่าโครงสร้างนั้นไม่เกิดความเปลี่ยนแปลง เหตุเพราะเมื่อโครงสร้างได้รับพลังงานกระตุ้นเข้าไปและมีการจัดเรียงตัวใหม่แต่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา ES IPT โครงสร้างที่ลักษณะเหมือนเดิมเมื่อคายพลังงานออกมาจึงมีค่าสเปกตรัมการคายพลังงานใกล้เคียงกับสเปกตรัมที่ดูดกลืนพลังงาน แต่ถ้าโครงสร้างได้รับพลังงานกระตุ้นเข้าไปเกิดปฏิกิริยา ES IPT จะทำให้เกิดโครงสร้างเป็นโครงสร้างเทาโทเมอร์แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กราฟแสดงความต่างของ Stokes shift ที่เกิดขึ้น. [5]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ Volha et al. [6] ได้ทำการศึกษา 2-(1H-Pyrazol-5-yl)pyridine และหมู่อนุพันธ์ คือ 2-(4-methyl-1H-pyrazol-5-yl)pyridine (MPP) และ 2-(3-bromo-1H-pyrazol-5-yl)pyridine (BPP) โดยวิธี Time-resolved UV Vis spectroscopic และการคำนวณทางเคมีควอนตัมแสดงให้เห็นว่าสารประกอบกลุ่มนี้เป็นโมเลกุลที่ได้รับการตรวจสอบยากเพราะเกิด 3 ปฏิกริยาเกิดขึ้น คือ 1) การถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ในโครงสร้างที่เป็น *syn* ของ MPP 2) เกิดการถ่ายโอนโปรตอนสองครั้งในโมเลกุลในสถานะกระตุ้น (ESDPT) ของ PPP ในตัวกลางที่ไม่มีขั้ว เช่นเดียวกับ 3) การถ่ายโอนโปรตอนสองครั้งแบบใช้ตัวทำละลายในสารประกอบ PPP และ MPP ที่มีพันธะไฮโดรเจน กระบวนการที่สถานะกระตุ้นแสดงให้เห็นลักษณะการปรากฏของการเรืองแสงแบบคู่และที่สถานะสมดุลโครงสร้างที่สถานะพื้น *syn-anti* จะถูกตรวจสอบและอภิปรายผล ในส่วนของจำนวนพลังงานที่สูงของโครงสร้าง *anti* จะเปลี่ยนแปลงตามหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันและขึ้นอยู่กับความมีขั้วของตัวทำละลายและความสามารถในการให้และรับโปรตอนของพันธะไฮโดรเจน

จากงานวิจัยของ Yutai et al. [7] ได้ทำการศึกษาถึงกลไกการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้นของ 2-(benzimidazol-2-yl)-3-hydroxychromone (DH3B2) โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความหนาแน่น (DFT) และทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ขึ้นกับเวลา (TDDFT) เขาพบว่าโครงสร้าง DH3B2 เป็นโครงสร้างหลักที่ทำให้เกิด ESIPT ได้ นอกจากนี้เขายังได้รับผลลัพธ์ที่แตกต่างของการเกิด ESIPT ของโครงสร้าง DH3B2 เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ เขาได้ปรับปรุงโครงสร้าง DH3B2 ให้มี 3 ไอโซเมอร์ คือ DH3B2-A, DH3B2-B และ DH3B2-C พร้อมคำนวณการดูดกลืนแสงและสเปกตรัมของฟลูออเรสเซนซ์ นอกจากนี้เขายังพิสูจน์ว่าพันธะไฮโดรเจนนั้นถูกกระตุ้นไปยังสถานะกระตุ้นได้โดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมการสั่นของอินฟราเรด, ความยาวพันธะ และมุมพันธะ ในการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี 3 แบบคือ CAM-B3LYP/TZVP, B3LYP/TZVP และ PBEPBE/TZVP พบว่าโครงสร้าง DH3B2-C เป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดโดยเทียบกับพลังงาน ณ จุดเดียวกันของทั้ง 3 ไอโซเมอร์ด้วยการสร้าง Potential energy surface (PESs) ซึ่งเขาพบว่าการเปลี่ยนแปลงของความสัมพันธ์ระหว่างไอโซเมอร์ทั้งสามไอโซเมอร์ ไอโซเมอร์ DH3B2-C เป็นโครงสร้างหลักที่มี DH3B2 อยู่ นอกจากนี้เมื่อโครงสร้างนี้อยู่รวมกับหมู่ฟังก์ชัน Reduced density gradient (RDG) จะทำให้พันธะไฮโดรเจนของ DH3B2-C นั้นแข็งแรงกว่าของ DH3B2-A และ DH3B2-B ซึ่งพิสูจน์ได้ว่าโครงสร้าง DH3B2-C เป็นโครงสร้างที่ดีที่สุดสำหรับการเกิด ESIPT ในหมู่ของไอโซเมอร์ทั้งสาม ในขณะเดียวกันเขาได้ตรวจสอบกลไก ESIPT ของ DH3B2 ผ่านการตรวจสอบของ PECs ซึ่งผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่า DH3B2-C นั้นง่ายต่อการเกิด ESIPT มากกว่า DH3B2-A และ DH3B2-B

จากงานวิจัยของ Xiaoman et al. [8] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา ESIPT เพื่อให้เกิดการเรืองแสงของสีย้อมฟลาโวนอยด์ ซึ่งสีย้อมนี้จะเกิดกระบวนการถ่ายโอนประจุภายในโมเลกุลก่อน หรือที่เรียกว่า Intramolecular Charge Transfer (ICT) สีย้อมนี้ได้รับการศึกษาอย่างแพร่หลายเพราะสามารถเข้ากับเซลล์ทางชีวภาพได้ดี อีกทั้งยังให้ฟลูออเรสเซนซ์ออกมาเป็นคู่อีกด้วย (Dual fluorescence) ในงานวิจัยพวกเขาอ้างอิงถึงการใช้อุณหภูมิเป็นตัวช่วยกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยา โดยในการทดลองเขานำสารตัวอย่างไปเยือกแข็งโดยการแช่ในไนโตรเจนเหลว และวัดการคายแสงที่เกิดขึ้น ผลปรากฏว่าไม่มีปฏิกิริยาใดเกิดขึ้นภายในโมเลกุลเลย หลังจากนั้นเขาเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเป็น -90°C และวัดการคายแสงอีกรอบ เกิดปฏิกิริยา ICT ขึ้นคือการคายแสงออกมาจากโครงสร้างนอร์มัลที่ถูกกระตุ้น (Normal form หรือ N^*) และการคายแสงของโครงสร้างเทาโทเมอร์ (Tautomer หรือ T^*) จะเกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นนั้นแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น (ยิ่งได้รับพลังงานเพิ่มขึ้น) จะสามารถเพิ่มโอกาสการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ในโมเลกุลของ สีย้อมฟลาโวนอยด์ได้

จากงานวิจัยของ Tsung-Yi Lin et al. [10] ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลเกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ของ 2-Pyridyl Pyrazoles และอนุพันธ์ซึ่งมีหมู่แทนที่ที่ต่างกัันหมู่แทนที่ในอนุพันธ์แต่ละตัวที่พวกเขาทำการทดลอง เพื่อศึกษาคุณสมบัติการเป็นหมู่ให้ที่ดีโดยปัจจัยที่ศึกษาในการวิจัยนี้ คือ ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง $N\cdots H$ ของวง Pyridine ความเป็นกรด-เบสของโมเลกุลมาเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ทำทดลองโดยใช้การคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทางคอมพิวเตอร์ การไทเทรตกรด-เบสและการวัดการเรืองแสงเพื่อพิจารณาอัตราการเกิด ES IPT ผลปรากฏในการทดลองจากการทดลองที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่ายิ่งความเข้มข้นของพันธะไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นยิ่งเพิ่มอัตราการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น



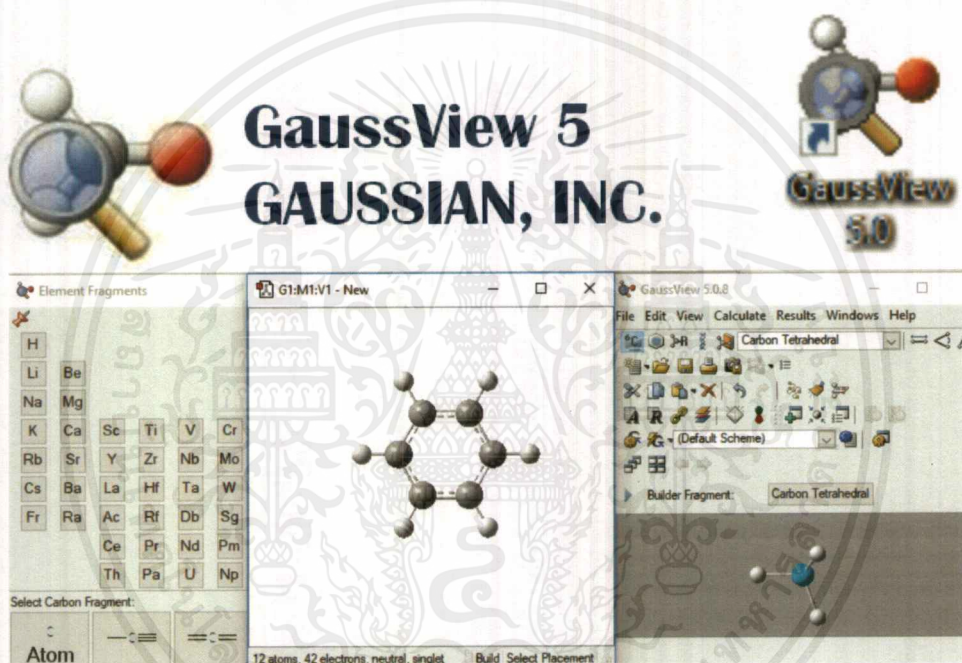
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

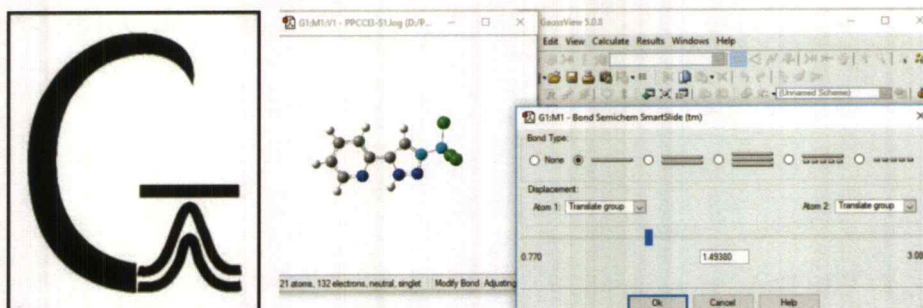
โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยา ES IPT โดยมีขั้นตอนการดำเนินการและวิธีการศึกษาดังนี้

1) ทำการสร้างโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของระบบที่สนใจได้ถูกสร้างขึ้นมาจากโปรแกรม Gauss View 5.0 โดยศึกษาอนุพันธ์ทั้งหมด 7 โครงสร้าง คือ HPP MPP TBPP PHPP TCMP CNPP และ TFMP



รูปที่ 3.1 โปรแกรม GaussView 5.0

2) หาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้น (S_0) (Optimization, Opt) คำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/TZVP โดยโปรแกรม Gaussian09 และคำนวณค่าการสั่น (Freq) ด้วยคำสั่งในการคำนวณดังนี้



รูปที่ 3.2 โปรแกรม Gaussian09

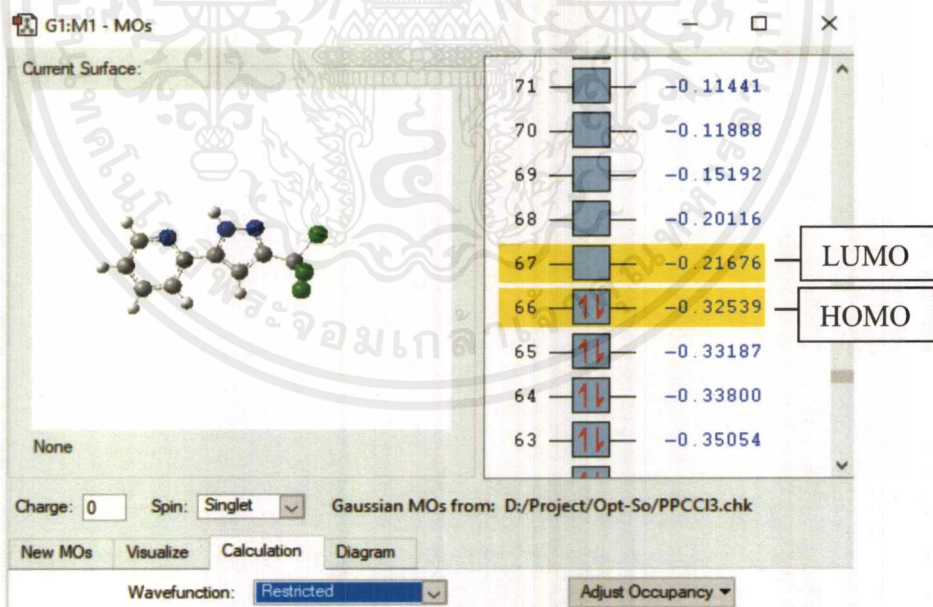
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
%mem=16GB
%nprocs=10
# b3lyp/tzvp opt freq
```

3) หา UV/Vis absorption จำนวน 10 states จากโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น (S_0) ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/TZVP โดยโปรแกรม Gaussian09 ด้วยคำสั่งในการคำนวณดังนี้ ตัวอย่างเช่น

```
%mem=16GB
%nprocs=10
# b3lyp/tzvp td=(nstates=10,singlets)
```

4) หา Highest occupied molecular orbital (HOMO) และ Lowest occupied molecular orbital (LUMO) ที่ได้จากสภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1) จากโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/TZVP โดยโปรแกรม Gaussian09



รูปที่ 3.3 ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO (a.u.)

5) หาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดในสภาวะกระตุ้น (S_1) โดยใช้ผลของขั้นตอนที่ (3) ด้วยคำสั่งในการคำนวณดังนี้ ตัวอย่างเช่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้


```

%MEM=16GB
%NPROCS=10
# B3LYP/TZVP opt=modredundant td=(nstates=1,singlets)

SCAN FOR PCMPP STABLE STRUCTURE

0 1
C      4.74185600 -0.95905600  0.00925600
.
.
.
.
H      0.08626600  1.65950400 -0.05589800
C     -2.44600300  0.08477300 -0.01135600
Cl    -2.75323800  1.49463800 -1.11813600
Cl    -3.51706800 -1.27008200 -0.48919300
Cl    -2.88781100  0.60711500  1.68200600

B 13 14 S 40 0.01

```

8) ทำการสร้างโครงสร้างเทอโทเมอร์ของระบบที่สนใจได้ถูกสร้างขึ้นมาจากโปรแกรม Gauss View5.0 โดยศึกษาอนุพันธ์ทั้งหมด 7 โครงสร้าง ได้แก่ HPP MPP TBPP PPHP TCMPP CNPP และ TFMPP

9) ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/TZVP โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น (S_0) เพื่อพิจารณาการคำนวณตามขั้นตอน (2)-(6) เหมือนกับแบบที่ทำในโครงสร้างนอร์มัล โดยคำสั่งในการคำนวณดังนี้

โครงสร้างที่สภาวะพื้น (S_0) และค่าการสั่น	%mem=16GB %nprocs=10 # b3lyp/tzvp opt freq
พลังงาน UV-Vis absorption และพลังงาน	%mem=16GB %nprocs=10 # b3lyp/tzvp td=(nstates=10,singlets)
โครงสร้างที่สภาวะกระตุ้น (S_1)	%mem=16GB %nprocs=10 # b3lyp/tzvp opt td=(nstates=1,singlets)
พลังงานของการคายพลังงาน (Emission)	%mem=16GB %nprocs=10 # b3lyp/tzvp td=(nstates=10,singlets)

10) นำโครงสร้างนอร์มัลและโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น มาพิจารณาพารามิเตอร์ที่สนใจ เช่น ความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล

11) คำนวณหาพลังงานก่อกัมมันต์หรือ E_a ที่สภาวะพื้น (S_0) ของโครงสร้างนอร์มัลและอนุพันธ์ทั้งหมด

12) คำนวณหาพลังงานที่เปลี่ยนจากสภาวะพื้นไปเป็นสภาวะกระตุ้น หรือ Transition state

13) วิเคราะห์ผลการทดลอง

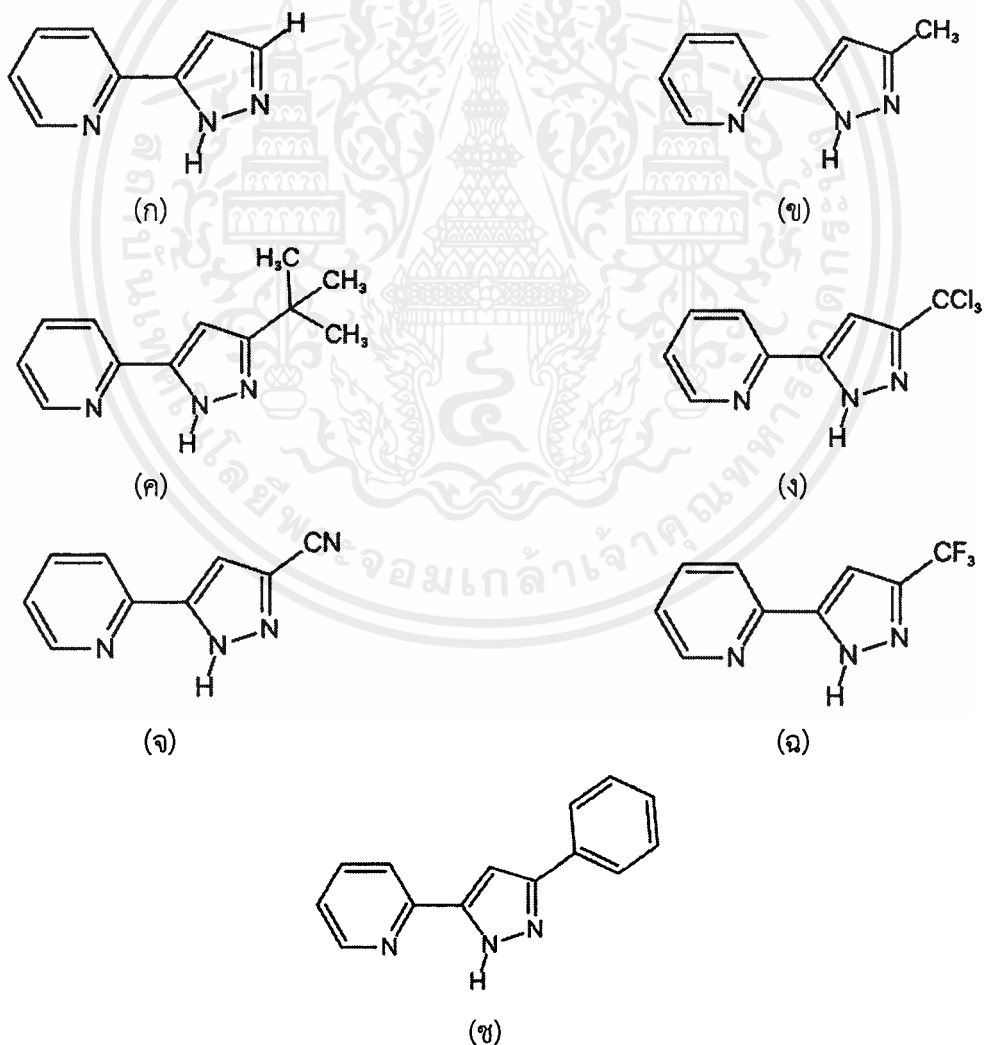
14) สรุปผลการทดลอง

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 โครงสร้างที่เสถียรสถานะพื้น (S_0) และสถานะกระตุ้น (S_1)

โครงสร้างโมเลกุลของระบบที่สนใจได้ถูกสร้างขึ้นโดยใช้โปรแกรม Gauss View 5.0 เพื่อศึกษา 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีนและอนุพันธ์รวมทั้งหมด 7 โครงสร้าง คือ HPP MPP TBPP PHPP TCMPP CNPP และ TFMPM ทั้งสถานะพื้น (S_0) และสถานะกระตุ้น (S_1) ดังภาพที่ 4.1 โดยจัดกลุ่มตามสมบัติของหมู่แทนที่แต่ละหมู่ได้ สามแบบ คือ 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีน ที่มี (H) หรือ HPP และหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน Methyl *tert*-Butyl และ Phenyl หรือ MPP TBPP และ PHPP ตามลำดับ และหมู่ที่รับอิเล็กตรอน Cyanide Trichloromethyl และ Trifluoromethyl หรือ TCMPP CNPP และ TFMPM ตามลำดับ

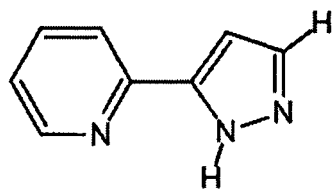


รูปที่ 4.1 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่ทำการศึกษาทั้ง 7 โครงสร้าง ในสถานะพื้น (S_0)

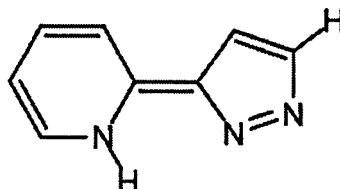
ได้แก่ (ก) HPP (ข) MPP (ค) TBPP (ง) TCMPP (จ) CNPP (ฉ) TFMPM และ (ช) PhPP

เอกสารนี้เป็นเอกสารทบทวนเวลาหรือบริการเชิงงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์

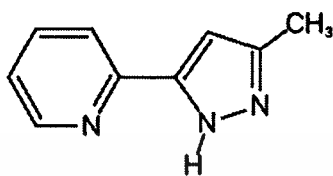
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



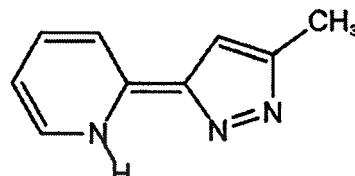
(น)



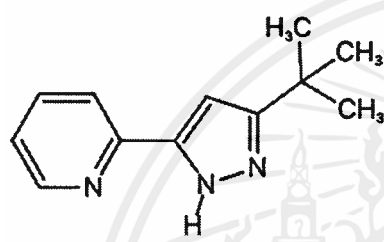
(ก)



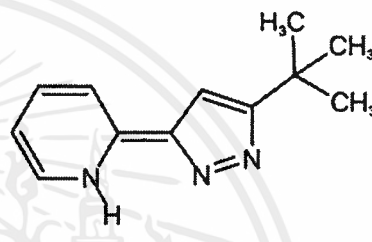
(ข)



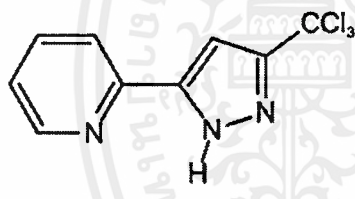
(ค)



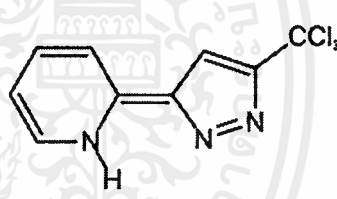
(ด)



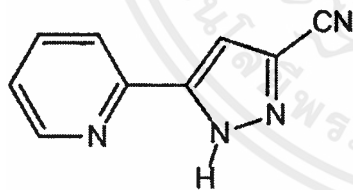
(ค)



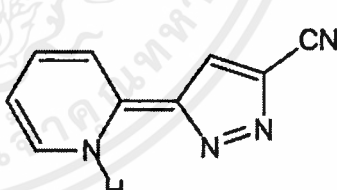
(ง)



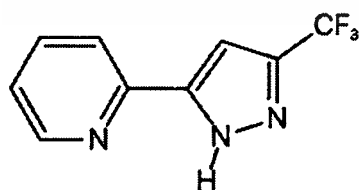
(ง)



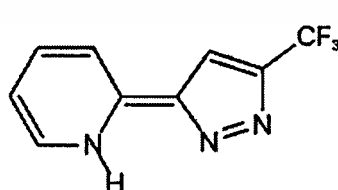
(จ)



(จ)

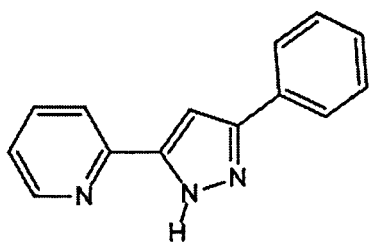


(ฉ)

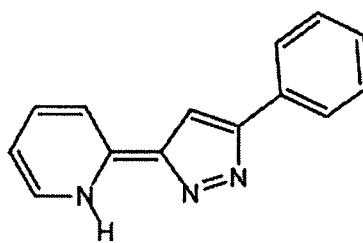


(ฉ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)



(ช)

รูปที่ 4.2 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ผิงซ้าย และโครงสร้างเทาโทเมอร์ (Tautomer form) ผิงขวา ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 7 โครงสร้าง ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) ได้แก่ (ก) HPP (ข) MPP (ค) TBPP (ง) TCMPP (จ) CNPP (ฉ) TFMPP และ (ช) PHPP

4.1.1 พารามิเตอร์เชิงโครงสร้าง

ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/TZVP โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด (Optimization) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น (S_0) ได้ถูกนำมาพิจารณาพารามิเตอร์ที่สนใจ ได้แก่ ความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล

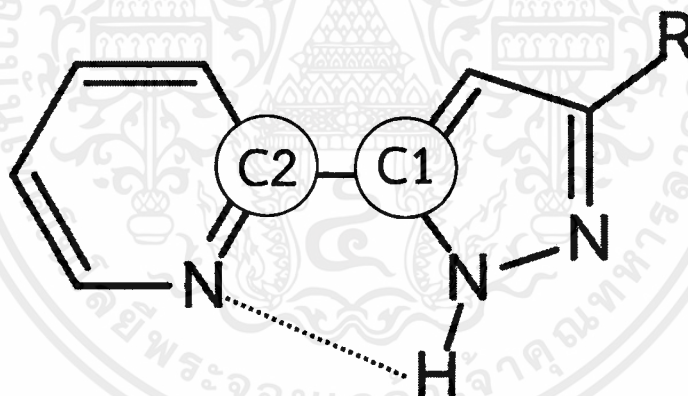
4.1.1.1 ผลของความยาวพันธะ

4.1.1.1.1 ผลของความยาวพันธะของโครงสร้างนอร์มัล

โครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะพื้น (S_0) ทำให้ทราบข้อมูลตำแหน่งของแต่ละอะตอมที่มีความเสถียรที่สุดในสภาวะพื้น (S_0) พบว่าพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลหรือ Intramolecular hydrogen bond ($H\cdots N$) ที่อยู่ระหว่างตัวให้โปรตอน (Proton donor) และตัวรับโปรตอน (Proton acceptor) โดยหมู่ให้โปรตอนสำหรับอนุพันธ์ TBPP มีความยาวของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 2.498 2.496 2.491 2.489 2.484 2.477 และ 2.469 Å สำหรับอนุพันธ์ CNPP TFMPP TCMPP HPP PHPP และ MPP ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.1) และที่ C-R เมื่อ R คือ Hydrogen, Methyl, *tert*-Butyl, Phenyl, Cyanide, Trichloromethyl และ Trifluoromethyl ซึ่งมีความยาวพันธะของอนุพันธ์ 1.401 1.496 1.495 1.070 1.471 1.495 และ 1.517 Å สำหรับอนุพันธ์ TBPP MPP HPP PHPP TCMPP TFMPP CNPP ตามลำดับ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ TBPP>TFMPP>TCMPP>MPP>PHPP>CNPP>HPP และที่พันธะ C2-C1 พบว่ามีความยาวพันธะ 1.463 1.462 1.462 1.460 1.460 1.460 1.460 Å สำหรับอนุพันธ์ TBPP MPP HPP PHPP TCMPP TFMPP CNPP ตามลำดับ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ CNPP>TCMPP=TFMPP>TBPP=MPP=HPP=PHPP (แสดงดังตารางที่ 4.1)

โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) ของทุกตัวพบว่า พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ($H\cdots N$) ของโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดในสภาวะกระตุ้น (S_1) มีพารามิเตอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ซึ่งทำให้ทราบข้อมูลตำแหน่งของแต่ละอะตอม ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 2.807 2.212 2.172 2.187 2.156 2.112 2.112 Å สำหรับอนุพันธ์ TBPP MPP HPP PHPP TCMPP TFMPP CNPP ตามลำดับ ทำให้สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $CNPP > TFMPP > HPP > TCMPP > PHPP > TBPP = MPP$ (แสดงดังตารางที่ 4.1) ที่พันธะ C-R มีความยาวพันธะของอนุพันธ์ 1.424 1.499 1.494 1.077 1.421 1.478 และ 1.501 Å ตามลำดับ โดยสามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $TBPP > TFMPP > TCMPP > MPP > CNPP > PHPP > HPP$ (แสดงดังตารางที่ 4.1) และที่พันธะ C2-C1 ซึ่งมีความยาวพันธะดังนี้ 1.405 1.429 1.435 1.448 1.454 1.459 และ 1.458 Å สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $MPP > TBPP > PHPP > HPP > TCMPP = TFMPP > CNPP$ (แสดงดังตารางที่ 4.1)

ความยาวพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ($H\cdots N$) สามารถนำมาใช้พิจารณาเชิงโครงสร้างถึงความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยา ESIPТ โดยที่ H จะเคลื่อนจากตัวให้โปรตอนไปยังตัวรับโปรตอนผ่านพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลนี้ และวัดความยาวพันธะได้ แสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงตัวอย่างโมเลกุลที่ทำการวัดความยาวพันธะที่ บริเวณ $H\cdots N$ C-R และ C2-C1

ตารางที่ 4.1 ความยาวพันธะของโครงสร้างที่เสถียรที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้น

ความยาวพันธะ (Å)	สภาวะพื้น (S_0)			สภาวะกระตุ้น (S_1)		
	C2-C1	N2...H1 (H bond)	C-R	C2-C1	N2...H1 (H bond)	C-R
CNPP	1.463	2.469	1.401	1.405	2.807	1.424
TFMPP	1.462	2.477	1.496	1.429	2.212	1.499
TCMPP	1.462	2.484	1.495	1.435	2.172	1.494
HPP	1.460	2.491	1.070	1.448	2.187	1.077
PHPP	1.460	2.489	1.471	1.454	2.156	1.421
MPP	1.460	2.496	1.495	1.459	2.112	1.478
TBPP	1.460	2.498	1.517	1.458	2.112	1.501

4.1.1.1.2 ผลของความยาวพันธะของโครงสร้างเทาโทเมอร์

โครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0) พบว่าที่พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ($H\cdots N$) ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 2.114 2.112 2.106 2.112 2.125 2.124 และ 2.128 Å สำหรับอนุพันธ์ CNPP TFMPP TCMPP HPP PHPP และ MPP ตามลำดับ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ TBPP > PHPP > MPP > CNPP > TFMPP = HPP > TCMPP (แสดงดังตารางที่ 4.2) ที่ C-R ซึ่งมีความยาวพันธะของอนุพันธ์ 1.540 1.489 1.540 1.070 1.465 1.493 และ 1.513 Å สำหรับอนุพันธ์ TBPP MPP HPP PHPP TCMPP TFMPP CNPP ตามลำดับ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ CNPP = TCMPP > TBPP > MPP > TFMPP > PHPP > HPP และที่พันธะ C2-C1 พบว่ามีความยาวพันธะ 1.414 1.413 1.414 1.406 1.407 1.404 1.404 Å สำหรับอนุพันธ์ TBPP MPP HPP PHPP TCMPP TFMPP CNPP ตามลำดับ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ CNPP = TCMPP > TBPP > MPP > TFMPP > PHPP > HPP (แสดงดังตารางที่ 4.2)

โครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) พบว่าพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ($N\cdots H$) โครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดในสภาวะกระตุ้น (S_1) ซึ่งมีความยาวพันธะ 2.173 2.368 2.229 2.209 2.111 2.165 2.163 สำหรับอนุพันธ์ CNPP TFMPP TCMPP HPP PhPP MPP TBPP ทำให้สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ TBPP > TFMPP > TCMPP > MPP > CNPP > PhPP > HPP ตามลำดับ (แสดงดังตารางที่ 4.2) และที่พันธะ C-R ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 1.398 1.484 1.485 1.081 1.425 1.480 1.502 ตามลำดับ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ TBPP > TCMPP > TFMPP > MPP > PhPP > CNPP > HPP และที่

พันธะ C2-C1 ซึ่งมีความยาวพันธะดังนี้ 1.501 1.485 1.501 1.500 1.496 1.499 1.498 ตามลำดับ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ CNPP=TCMPP> HPP> MPP> TBPP> PhPP> TFMPP (แสดงดังตารางที่ 4.2)

ตารางที่ 4.2 ตารางสรุปความยาวพันธะของโครงสร้างเทาโทเมอร์

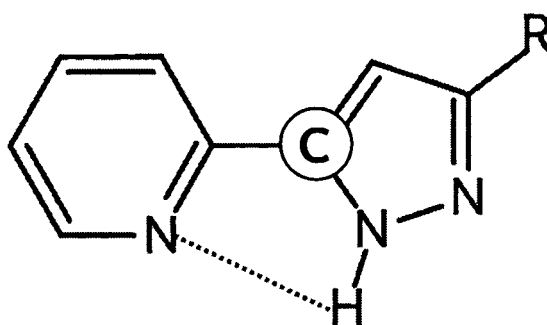
ความยาวพันธะ (Å)	สถานะพื้น (S_0)			สถานะกระตุ้น (S_1)		
	C2-C1	N2...H1 (H bond)	C-R	C2-C1	N2...H1 (H bond)	C-R
CNPP	1.501	2.114	1.540	1.501	2.173	1.398
TFMPP	1.485	2.112	1.489	1.485	2.368	1.484
TCMPP	1.501	2.106	1.540	1.501	2.229	1.485
HPP	1.500	2.112	1.070	1.500	2.209	1.081
PHPP	1.496	2.125	1.465	1.496	2.111	1.425
MPP	1.499	2.124	1.493	1.499	2.165	1.480
TBPP	1.498	2.128	1.513	1.498	2.163	1.502

จากผลของความยาวพันธะไฮโดรเจนซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่สามารถนำมาใช้อธิบายความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT โดยถ้าความยาวพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลมีแนวโน้มสั้นลงซึ่งส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลมีมากขึ้นโดยเฉพาะโครงสร้างนอร์มัลที่สถานะกระตุ้น (S_1) เพราะเป็นสถานะที่จะเกิดปฏิกิริยา ES IPT สถานะนี้จะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้จากปัจจัยของความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนที่ทำให้ตำแหน่งของตัวไฮโปรตอนเคลื่อนที่เข้าใกล้ตำแหน่งของตัวรับโปรตอนได้สะดวกขึ้นในช่วงที่เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้โดยเมื่อเปรียบเทียบความยาวพันธะแล้วสามารถเรียงความแข็งแรงจากข้อมูลในตารางที่ 4.1 จากมากไปน้อยได้ดังนี้ TBPP=MPP> PHPP> TCMPP> HPP> TFMPP> CNPP

4.1.1.2 ผลของมุมพันธะ

4.1.1.2.1 ผลของมุมพันธะของโครงสร้างนอร์มัล

มุมพันธะเป็นปัจจัยหนึ่งที่สามารถนำมาใช้อธิบายความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้โดยทำการวัดมุมพันธะที่มุมพันธะ NHN (A) และ CNH (B) ซึ่งจากการคำนวณได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.3 และตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงตัวอย่างโมเลกุลของโครงสร้างที่ทำการวัดมุมพันธะที่ตำแหน่ง NHN และ CNH

โครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะพื้น (S_0) พบว่าที่มุมพันธะ NHN ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 93.9 93.6 93.4 93.5 93.4 93.2 และ 93.2 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ CNPP TFMPP TCMPP HPP PhPP MPP และ TBPP สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ CNPP > TFMPP > HPP > TCMPP = PhPP > MPP > TBPP (แสดงดังตารางที่ 4.3) และที่มุมพันธะ CNH มีมุมพันธะเท่ากับ 124.8 125.0 125.2 125.1 125.2 125.3 และ 125.4 ตามลำดับ ซึ่งสามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ TBPP > MPP > TCMPP = PhPP > HPP > TFMPP > CNPP (แสดงดังตารางที่ 4.3)

โครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะกระตุ้น (S_1) พบว่าที่มุมพันธะ NHN ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 87.7 99.8 100.9 100.5 102.9 103.0 และ 103.0 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ CNPP TFMPP TCMPP HPP PhPP MPP และ TBPP สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ TBPP = MPP > PhPP > TCMPP > HPP > TFMPP > CNPP (แสดงดังตารางที่ 4.3) และที่มุมพันธะ CNH มีมุมพันธะเท่ากับ 127.9 121.3 120.6 120.6 119.2 119.0 และ 119.1 ตามลำดับ ซึ่งสามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ CNPP > TFMPP > TCMPP = HPP > PhPP > TBPP > MPP (แสดงดังตารางที่ 4.3)

ตารางที่ 4.3 ตารางมุมพันธะของโครงสร้างนอร์มัลที่สถานะพื้น (S_0) และสถานะกระตุ้น (S_1)

โครงสร้างนอร์มัล				
อนุพันธ์	สถานะพื้น (S_0)		สถานะกระตุ้น (S_1)	
	NHN	CNH	NHN	CNH
CNPP	93.9	124.8	87.7	127.9
TFMPP	93.6	125.0	99.8	121.3
TCMPP	93.4	125.2	100.9	120.6
HPP	93.5	125.1	100.5	120.6
PhPP	93.4	125.2	102.9	119.2
MPP	93.2	125.3	103.0	119.0
TBPP	93.2	125.4	103.0	119.1

4.1.1.2.2 ผลของมุมพันธะของโครงสร้างเทาโทเมอร์

โครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สถานะพื้น (S_0) พบว่าที่มุมพันธะ NHN ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 109.6 109.6 109.8 109.7 109.3 109.3 และ 109.2 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ CNPP TFMPP TCMPP HPP PhPP MPP และ TBPP สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ TCMPP > HPP > TFMPP = CNPP > PhPP > MPP > TBPP (แสดงดังตารางที่ 4.4) และที่มุมพันธะ CNH มีมุมพันธะเท่ากับ 113.0 112.9 112.9 112.7 112.9 112.8 และ 112.9 ตามลำดับ ซึ่งสามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ CNPP > TFMPP = TCMPP = PhPP = TBPP > MPP > HPP (แสดงดังตารางที่ 4.4)

โครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สถานะกระตุ้น (S_1) พบว่าที่มุมพันธะ NHN ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 109.0 103.5 107.3 107.9 110.8 109.2 และ 109.3 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ CNPP TFMPP TCMPP HPP PhPP MPP และ TBPP สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ PhPP > TBPP > MPP > CNPP > HPP > TCMPP > TFMPP (แสดงดังตารางที่ 4.4) และที่มุมพันธะ CNH มีมุมพันธะเท่ากับ 117.2 118.9 117.6 117.1 115.8 116.6 และ 116.6 ตามลำดับ ซึ่งสามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ TFMPP > TCMPP > CNPP > HPP > MPP = TBPP > PhPP (แสดงดังตารางที่ 4.4)

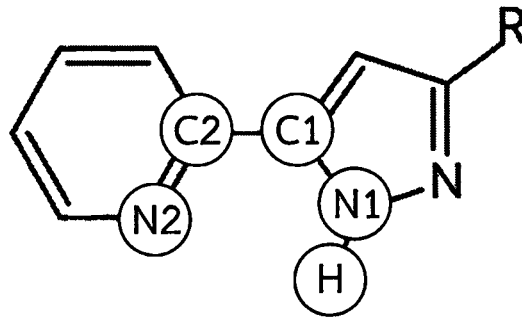
ตารางที่ 4.4 ตารางมุมพันธะของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1)

โครงสร้างเทาโทเมอร์				
อนุพันธ์	สภาวะพื้น (S_0)		สภาวะกระตุ้น (S_1)	
	NHN	CNH	NHN	CNH
CNPP	109.6	113.0	109.0	117.2
TFMPP	109.6	112.9	103.5	118.9
TCMPP	109.8	112.9	107.3	117.6
HPP	109.7	112.7	107.9	117.1
PhPP	109.3	112.9	110.8	115.8
MPP	109.3	112.8	109.2	116.6
TBPP	109.2	112.9	109.3	116.6

จากผลของมุมพันธะสามารถอธิบายได้ว่าโครงสร้างที่จะเกิดปฏิกิริยา ES IPT ขึ้นได้ดี มุม NHN ควรจะมีมุมที่กว้างมาก และ มุม CNH ควรจะมีมุมที่แคบ เพื่อช่วยให้เกิดการถ่ายโอนโปรตอนได้ดีและโปรตอนอยู่ในองศาที่เหมาะสมกับการเคลื่อนที่ไปยังตัวรับโปรตอน เพราะฉะนั้นอนุพันธ์ที่มีมุม NHN กว้าง และ มุม CNH แคบที่สภาวะกระตุ้น จะส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ดีเพิ่มมากขึ้น

4.1.1.3 ผลของมุมไดฮีดรัล

มุมไดฮีดรัลเป็นหนึ่งในปัจจัยที่สามารถนำมาใช้อธิบายเพิ่มเติมถึงความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT โดยทำการวัดมุมไดฮีดรัลที่ตำแหน่ง N(2)C(2)C(1)N(1) และ C(2)C(1)N(1)H ซึ่งหลังจากการคำนวณได้ผลออกมาแสดงดังตารางที่ 4.5 และตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.5 แสดงตัวอย่างโมเลกุลที่ทำการวัดมุมไดฮีดรัลที่ตำแหน่ง N(2)C(2)C(1)N(1) และ C(2)C(1)N(1)H

4.1.1.3.1 ผลของมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างนอร์มัล

โครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะพื้น (S_0) พบว่าที่มุมไดฮีดรัล NCCN ซึ่งมีมุมพันธะไดฮีดรัลเท่ากับ 0.0 องศาทุกอนุพันธ์ (แสดงดังตารางที่ 4.5) และที่มุม CCNH ซึ่งมีมุมพันธะไดฮีดรัลเท่ากับ 0.0 ทุกอนุพันธ์ ยกเว้น TCMPP ที่มีค่าเท่ากับ -0.6 องศา สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้ CNPP = TFMPP = HPP = PhPP = MPP = TBPP > TCMPP (แสดงดังตารางที่ 4.5)

โครงสร้างนอร์มัลสภาวะกระตุ้น (S_1) พบว่าที่มุมไดฮีดรัล NCCN ซึ่งมีมุมพันธะไดฮีดรัลเท่ากับ 0.0 องศาทุกอนุพันธ์ ยกเว้น HPP มีค่าเท่ากับ -0.1 องศาสามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อย ได้ดังนี้ TCMPP = CNPP = TFMPP = PhPP = MPP = TBPP > HPP (แสดงดังตารางที่ 4.5) และที่มุม CCNH ซึ่งมีมุมพันธะไดฮีดรัลเท่ากับ 0.0 องศาทุกอนุพันธ์ (แสดงดังตารางที่ 4.5)

ตารางที่ 4.5 ตารางมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1)

โครงสร้างนอร์มัล				
อนุพันธ์	สภาวะพื้น (S_0)		สภาวะกระตุ้น (S_1)	
	NCCN	CCNH	NCCN	CCNH
CNPP	0.0	0.0	0.0	0.0
TFMPP	0.0	0.0	0.0	0.0
TCMPP	0.1	-0.6	0.0	0.0
HPP	0.0	0.0	-0.1	0.0
PhPP	0.0	0.0	0.0	0.0
MPP	0.0	0.0	0.0	0.0
TBPP	0.0	0.0	0.0	0.0

4.1.1.3.2 ผลของมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างเทาโทเมอร์

โครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0) พบว่าที่มุมไดฮีดรัล NCCN มีมุมพันธะเท่ากับ 0.0 องศา ทุกอนุพันธ์ สำหรับอนุพันธ์ CNPP TFMPP TCMPP HPP PhPP, MPP และ TBPP (แสดงดังตารางที่ 4.5) และที่มุม CCNH ซึ่งมีมุมพันธะไดฮีดรัลเท่ากับ 0.0 องศา ทุกอนุพันธ์ (แสดงดังตารางที่ 4.6)

โครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะกระตุ้น (S_1) พบว่าที่มุมไดฮีดรัล NCCN มีมุมพันธะเท่ากับ 0.0 องศา สำหรับอนุพันธ์ TCMPP CNPP HPP PhPP และ MPP ตามลำดับ มุมพันธะไดฮีดรัลมีค่าเท่ากับ 0.1 องศาสำหรับ TFMPP มุมพันธะไดฮีดรัลเท่ากับ -0.1 องศา สำหรับ TBPP (แสดงดังตารางที่ 4.6) และที่มุม CCNH ซึ่งมีมุมพันธะไดฮีดรัลเท่ากับ 0.0 องศาทุกอนุพันธ์ (แสดงดังตารางที่ 4.6)

ตารางที่ 4.6 ตารางมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สถานะพื้น (S_0) และสถานะกระตุ้น (S_1)

โครงสร้างเทาโทเมอร์				
อนุพันธ์	สถานะพื้น (S_0)		สถานะกระตุ้น (S_1)	
	NCCN	CCNH	NCCN	CCNH
CNPP	0.0	0.0	0.0	0.0
TFMPP	0.0	0.0	0.1	0.0
TCMPP	0.0	0.0	0.0	0.0
HPP	0.0	0.0	0.0	0.0
PhPP	0.0	0.0	0.0	0.0
MPP	0.0	0.0	0.0	0.0
TBPP	0.0	0.0	-0.1	0.0

จากผลของมุมไดฮีดรัลนั้นสามารถอธิบายความสามารถที่อาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา ESIPT เช่นเดียวกับมุมพันธะเนื่องจากมุมไดฮีดรัลนั้น คือระนาบของโมเลกุลที่หึงตัวให้โปรตอนและตัวรับโปรตอน ซึ่งถ้ามีระนาบเป็น 0.0 องศา โครงสร้างที่มีความแบนราบหรือผลของความเกะกะที่อาจเกิดจากหมู่แทนที่ที่ทำให้ระนาบระหว่างตัวให้โปรตอนและตัวรับโปรตอนบิดเบี้ยวไปได้น้อยที่สุดทำให้ระยะห่างระหว่างพันธะไฮโดรเจนใกล้กันที่สุดเนื่องจากระนาบที่บิดเบี้ยวไปจะส่งผลทำให้ระยะห่างของพันธะไฮโดรเจนมากขึ้น

จากการศึกษาผลของความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล ของอนุพันธ์ทั้ง 7 โครงสร้าง ที่แสดงไปข้างต้นทำให้สามารถอธิบายเชิงโครงสร้างและอิทธิพลที่อาจส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ESIPT คือ หากความยาวพันธะไฮโดรเจนยาวขึ้น หมายถึงระยะห่างระหว่างตัวให้โปรตอนและตัวรับโปรตอนห่างกันมากขึ้นก็ส่งผลทำให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนมีความแข็งแรงน้อยลง จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ยากขึ้น แต่ถ้าความยาวของพันธะไฮโดรเจนสั้นจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ง่ายขึ้น เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนสั้นหรือตัวให้โปรตอนมีความแข็งแรงของพันธะน้อย (N1-H) จึงง่ายต่อการที่อะตอมไฮโดรเจนจะหลุดจากฝั่งตัวให้โปรตอนมายังตัวรับโปรตอนได้ และถ้ามุมพันธะ NHN มีขนาดของมุมที่กว้างเพิ่มมากขึ้นก็จะง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา ESIPT เช่นกัน เนื่องจากมุมที่กว้างขึ้นจะส่งผลให้ไฮโดรเจนของตัวให้โปรตอนเคลื่อนที่มากใกล้ฝั่งตัวรับโปรตอนมากขึ้น ส่วนถ้ามุม CNH มีขนาดมุมที่แคบลงก็จะทำให้มีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ง่ายขึ้น ซึ่งสอดคล้องไปทางเดียวกันกับมุม NHN เพื่อสามารถทำให้ไฮโดรเจนสามารถเกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายมากขึ้น และถ้าเป็นมุมไดฮีดรัลบริเวณมุม NCCN และ มุม CCNH การเอียงสารเป็นเอียงสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดปฏิกิริยา ES IPT จะเกิดได้ง่ายขึ้น ถ้ามีระนาบเท่ากับ 0.0 องศาหรือโครงสร้างหลักมีความแบนราบ เพื่อไม่ให้โครงสร้างเกิดการบิดมากไป เพราะถ้าโครงสร้างที่มีการบิดจะส่งผลทำให้ระยะห่างระหว่างพันธะไฮโดรเจนไกลกันมากกว่าเดิม ซึ่งจะขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ยากขึ้น

4.2 สเปกตรัมของการดูดกลืนและการคายแสง

4.2.1 สเปกตรัม UV/Vis ของโครงสร้างนอร์มัล

ผลจากการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/TZVP โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น (S_0) ได้ถูกนำมาพิจารณาพารามิเตอร์ที่สนใจคือสเปกตรัม UV/Vis โดยทำการศึกษาเฉพาะโครงสร้างนอร์มัลเท่านั้น เนื่องจากต้องการพิจารณาพลังงานที่ในการกระตุ้นด้วยแสงสำหรับการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ซึ่งค่าสเปกตรัม UV/Vis สามารถนำมาทำนายความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ โดยแสดงดังตารางที่ 4.7

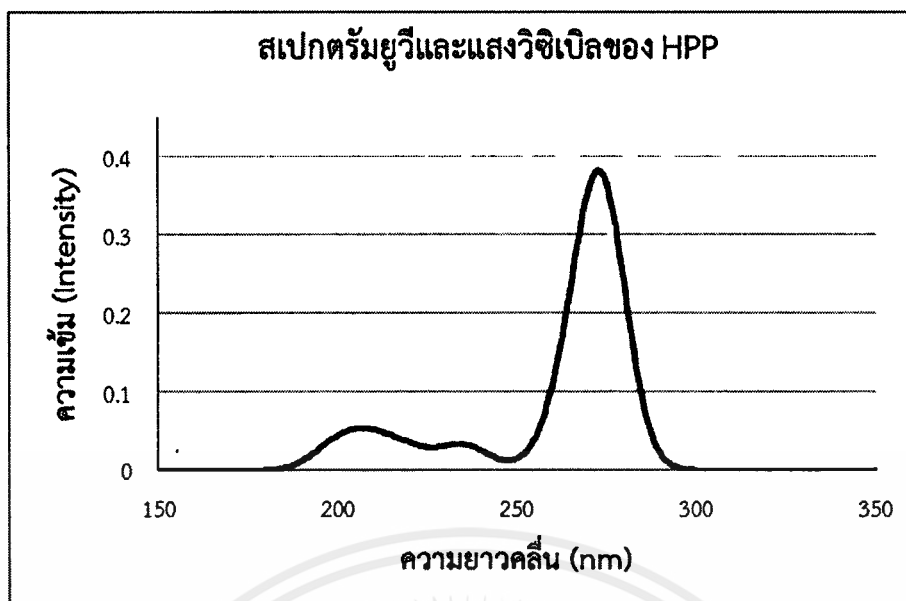
ตารางที่ 4.7 ตารางสรุปการคำนวณการดูดกลืนพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลเมื่อ H คือ HOMO และ L คือ LUMO

สารประกอบอนุพันธ์	สภาวะ	การดูดกลืนพลังงาน (eV, nm)	ความเข้มของพลังงาน	ร้อยละการกระจาย
HPP	$S_0 \rightarrow S_1$	4.53/273	0.36	H \rightarrow L (88%)
TBPP	$S_0 \rightarrow S_1$	4.43/280	0.29	H \rightarrow L (77%)
MPP	$S_0 \rightarrow S_1$	4.42/280	0.26	H \rightarrow L (76%)
TFMPP	$S_0 \rightarrow S_1$	4.60/269	0.32	H \rightarrow L (79%)
TCMPP	$S_0 \rightarrow S_1$	4.60/269	0.37	H \rightarrow L (80%)
CNPP	$S_0 \rightarrow S_1$	4.55/272	0.00	H-1 \rightarrow L (96%)
PhPP	$S_0 \rightarrow S_1$	3.95/314	0.06	H \rightarrow L (95%)

4.2.1.1 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีน หรือ HPP

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ของ 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีนหรือ HPP แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis การดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.53 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 273 nm เป็นทรานซิชันหลักจากสภาวะพื้น (S_0) ไปสภาวะกระตุ้น (S_1) และมีความเข้มของพลังงาน (Intensity) เท่ากับ 0.36 (แสดงดังตารางที่ 4.7) ซึ่งสเปกตรัมของอนุพันธ์นี้จะใช้ในการเปรียบเทียบกับอนุพันธ์อีก 6 โครงสร้าง

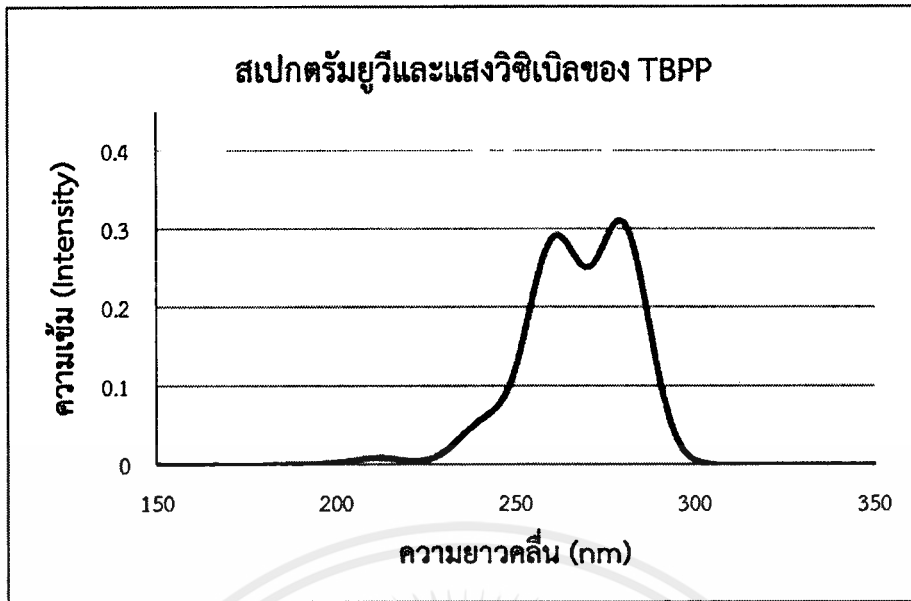
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ HPP

4.2.1.2 TBPP

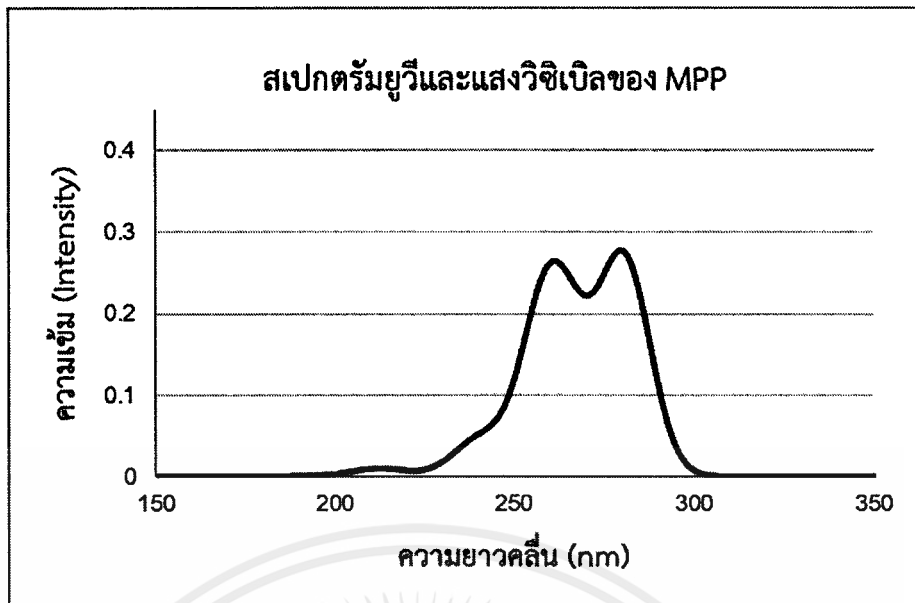
สเปกตรัม UV/Vis ของ TBPP เมื่อมีหมู่ *tert-butyl* (แสดงดังรูปที่ 4.7) พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis เมื่อวัดจากสถานะพื้น (S_0) ไปสถานะกระตุ้น (S_1) พบว่ามีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.43 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 280 nm และมีความเข้มของพลังงาน (Intensity) เท่ากับ 0.29 (แสดงดังตารางที่ 4.7) ซึ่งค่าการดูดกลืนพลังงาน ความยาวคลื่น และค่าความเข้มของพลังงานของอนุพันธ์ตัวนี้ shift ไปจาก HPP เท่ากับ 7 nm มีค่าใกล้เคียงกับ MPP ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ของ MPP ทำให้สามารถสันนิษฐานได้ว่าผลของการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ของสาร 2 ตัวนี้จะมีผลที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.7 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ TBPP

4.2.1.3 MPP

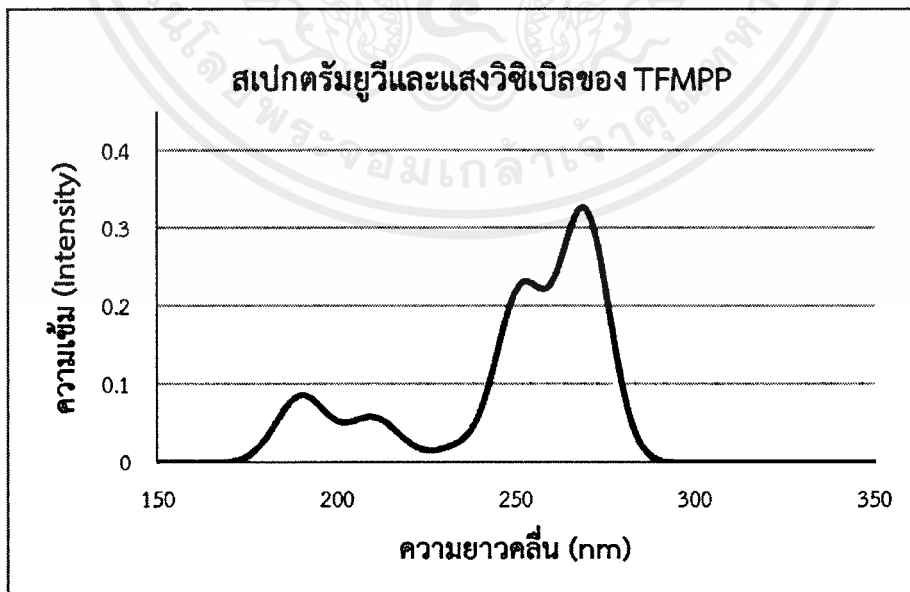
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ของ MPP (แสดงดังรูปที่ 4.8) พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis พบว่ามีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.42 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 280 nm และมีความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.26 (แสดงดังตารางที่ 4.7) ค่าจากการดูดกลืนของอนุพันธ์ตัวนี้และ TBPP มีค่าต่ำกว่า HPP ที่เป็นเกณฑ์กลางที่ใช้ในการเปรียบเทียบ ทำให้กราฟของอนุพันธ์ทั้ง 2 นี้เกิดการ Red shift หรือกราฟขยับไปทางด้านความยาวคลื่นที่สูงกว่าเพราะใช้พลังงานการดูดกลืนที่ต่ำกว่า



รูปที่ 4.8 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ MPP

4.2.1.4 TFMPP

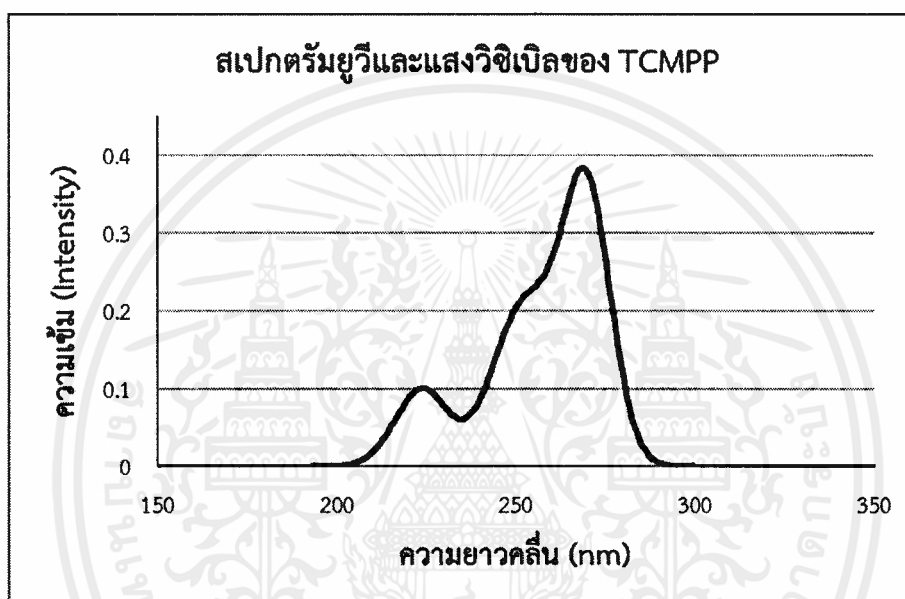
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ของ TFMPP (แสดงดังรูปที่ 4.9) พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis พบว่ามีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.60 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 269 nm และมีความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.32 (แสดงดังตารางที่ 4.7) อนุพันธ์ตัวนี้มีค่าการดูดกลืนพลังงานที่มากกว่า HPP ทำให้เกิดการ Blue shift ขึ้น ในกราฟสเปกตรัม UV/Vis ทำให้กราฟมีค่าความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า HPP เนื่องจากการดูดกลืนพลังงานที่สูงกว่า



รูปที่ 4.9 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ TFMPP

4.2.1.5 TCMP

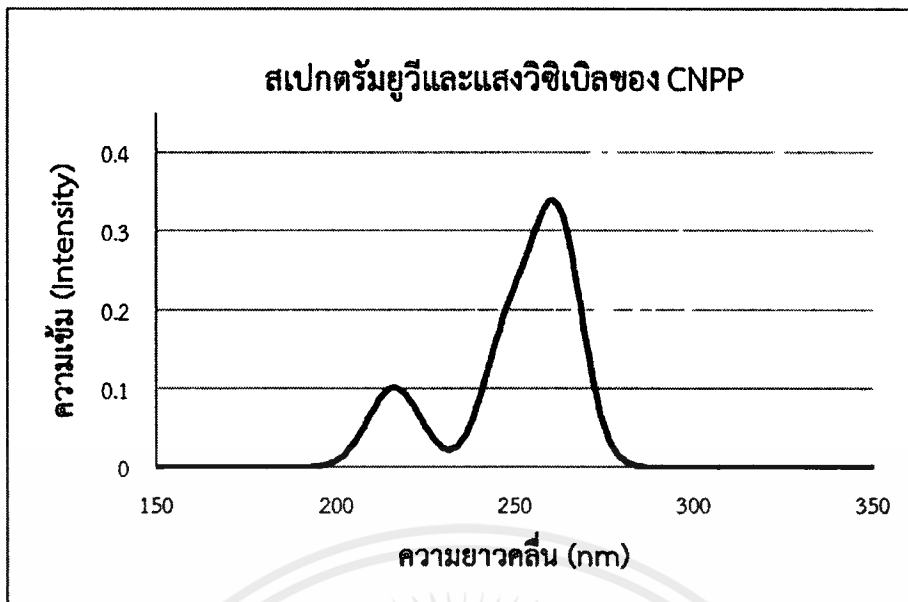
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ของ TCMP (แสดงดังรูปที่ 4.10) พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่มีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.60 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 269 nm และมีความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.37 (แสดงดังตารางที่ 4.7) อนุพันธ์ตัวนี้มีค่าการดูดกลืนพลังงานที่ใกล้เคียงกับ TFMP ทำให้เกิดการ Blue shift ของกราฟเช่นกัน จึงสามารถจัดกลุ่มของอนุพันธ์ตัวนี้และ TFMP ให้อยู่กลุ่มเดียวกันได้ และสามารถสันนิษฐานได้ว่าจะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยา ES IPT ที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.10 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ TCMP

4.2.1.6 CNPP

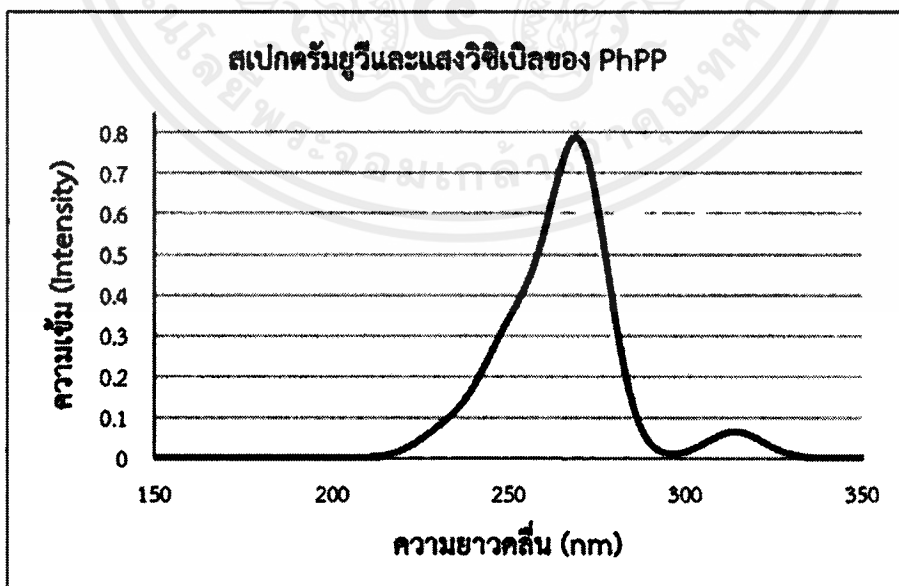
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ของ CNPP (แสดงดังรูปที่ 4.11) พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่มีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.55 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 272 nm และมีความเข้มของพลังงาน เท่ากับ 0 (แสดงดังตารางที่ 4.7) อนุพันธ์ตัวนี้มีค่าการดูดกลืนพลังงาน 4.55 eV เมื่อวัดจากสภาวะพื้น (S_0) ไปสภาวะกระตุ้น (S_1) พบว่ามีค่าความเข้มของพลังงาน (Intensity) เท่ากับ 0 แสดงให้เห็นว่าพลังงานที่ดูดเข้าไปไม่สามารถทำให้โมเลกุลไปอยู่ในสภาวะกระตุ้นที่ S_1 ได้แต่เมื่อดูดพลังงานที่ 4.73 eV โมเลกุลของอนุพันธ์ตัวนี้สามารถถูกกระตุ้นไปที่สภาวะกระตุ้นที่ S_2 ได้และมีความยาวคลื่นเท่ากับ 262 nm มีความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.31 ซึ่งอาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ยากกว่าอนุพันธ์อื่นๆ



รูปที่ 4.11 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ CNPP

4.2.1.7 PhPP

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ของ PhPP (แสดงดังรูปที่ 4.12) พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่มีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 3.95 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 314 nm และมีความเข้มของพลังงาน เท่ากับ 0.06 (แสดงดังตารางที่ 4.7) อนุพันธ์ตัวนี้มีค่าการดูดกลืนพลังงานที่ต่ำกว่า HPP ค่อนข้างมากส่งผลให้กราฟเกิดการ Red shift ทำให้มีความยาวคลื่นที่สูงกว่า HPP เท่ากับ 41 nm ซึ่งอาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ง่ายกว่าอนุพันธ์ตัวอื่นๆ



รูปที่ 4.12 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัลของ PhPP

จากผลข้างต้นของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP จากสภาวะพื้น (S_0) ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 273 280 280 269 269 272 และ 314 nm ตามลำดับ ซึ่งสามารถเรียงลำดับความยาวคลื่นจากมากไปน้อยได้ดังนี้ PhPP > TBPP = MPP > HPP > CNPP > TFMPP = TCMPP โดยความยาวคลื่นจะแปรผกผันกับพลังงาน ซึ่งหมายความว่าถ้าอนุพันธ์ที่มีความยาวคลื่นมากจะส่งผลทำให้พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นที่สภาวะพื้น (S_0) น้อย โดยจากข้อมูลข้างต้นพบว่าอนุพันธ์ที่มีสมบัติเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนจะใช้พลังงานที่น้อยกว่าอนุพันธ์ที่มีหมู่รับอิเล็กตรอน โดยในอนุพันธ์ที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอน ตัวที่ใช้พลังงานในการกระตุ้นน้อยที่สุดคือ PhPP มีผลจาก π -conjugated system ที่ส่งผลทำให้ผลต่างพลังงานระหว่าง HOMO และ LUMO น้อย ซึ่งจะนำเสนอในส่วนตัวไป ซึ่งคาดว่าสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ดี ส่วนในกลุ่มที่เป็นอนุพันธ์ของหมู่รับอิเล็กตรอนตัวที่ใช้พลังงานใช้การกระตุ้นน้อยที่สุด คือ CNPP ซึ่งหมายความว่าสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ดี

จากผลข้างต้นสามารถจัดกลุ่มของอนุพันธ์ได้ 4 กลุ่มตามผลของสเปกตรัมยูวีและแสงวิซิเบิลโดยเรียงลำดับจากค่าการดูดกลืนที่น้อยที่สุดไปมากที่สุด ดังนี้ กลุ่มที่ 1 คือ PhPP โดยอนุพันธ์นี้มีค่าการดูดกลืนพลังงานที่ 3.95 eV ซึ่งอนุพันธ์ตัวนี้หมู่เกาะ Phenyl ช่วยเพิ่ม Conjugated double bond ให้กับโมเลกุลการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะเกิดผ่าน π -bond กลุ่มที่ 2 คือ MPP และ TBPP ซึ่งมีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.42 eV และ 4.43 eV ตามลำดับ เป็นอนุพันธ์ที่หมู่เกาะเป็นหมู่ที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนผ่าน σ -bond กลุ่มที่ 3 คือ CNPP มีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.55 eV เป็นอนุพันธ์ที่หมู่เกาะมีคุณสมบัติเป็นหมู่รับที่ดี และกลุ่มสุดท้ายคือ TFMPP และ TCMPP มีค่าการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 4.60 eV เท่ากันเป็นอนุพันธ์ที่หมู่เกาะมีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีที่สูง อิเล็กตรอนมีการถ่ายโอนผ่าน σ -bond ดังนั้นจึงสามารถเรียงลำดับอนุพันธ์ทั้ง 6 ตัวตามค่าการดูดกลืนพลังงานเทียบกับ HPP ที่เป็นเกณฑ์กลางในการวัดได้ดังนี้ PhPP < MPP และ TBPP < HPP < CNPP < TFMPP และ TCMPP ซึ่งค่าการดูดกลืนพลังงานเป็นตัวแปรที่สามารถนำมาวิเคราะห์โอกาสการเกิดปฏิกิริยา ESIPT เพราะสามารถบอกได้ว่าสารที่ได้รับพลังงานกระตุ้นที่ต่ำแล้วสามารถย้ายไปอยู่ในสภาวะกระตุ้น จะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้มากกว่าอนุพันธ์ที่มีค่าการดูดกลืนที่สูง ทั้งนี้ยังต้องอาศัยตัวแปรอื่นๆ เพื่อนำมาวิเคราะห์หาอนุพันธ์ที่มีโอกาสเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ง่ายที่สุด

4.2.2 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างนอร์มัลและเทโทเมอร์

ผลจากการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/TZVP โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สถานะกระตุ้น (S_1) ได้ถูกนำมาพิจารณาการคายพลังงาน โดยทำการศึกษาทั้งโครงสร้างนอร์มัลและโครงสร้างเทโทเมอร์ เนื่องจากต้องการพิจารณาพลังงานที่คายออกมาสามารถนำไปทำนายการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้

4.2.2.1 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างนอร์มัล

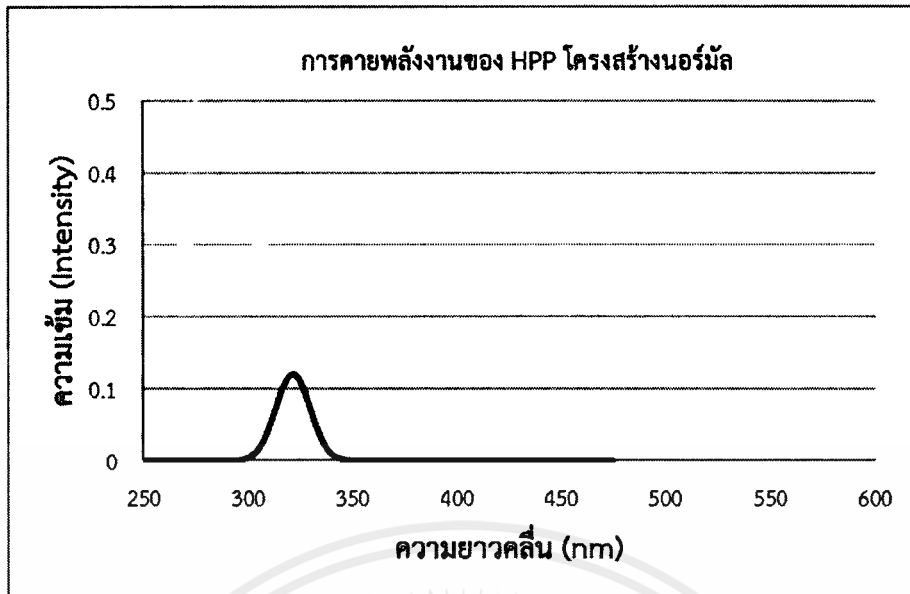
เนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ นั้นทั้งโครงสร้างนอร์มัลและโครงสร้างเทโทเมอร์จะสามารถคายพลังงานออกมาได้และทำให้เกิดแสงสีออกมา 2 สี หรือ 2 ช่วงความยาวคลื่นจากการคายแสง ในหัวข้อนี้จะอธิบายแสงที่ถูกคายออกมาจากโครงสร้างของนอร์มัล ซึ่งได้สรุปโดยแสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ตารางสรุปการคำนวณการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัล

สารประกอบ อนุพันธ์	สถานะ	การคายพลังงาน (eV, nm)	ความเข้มของ พลังงาน	ร้อยละการ กระจาย
HPP	$S_1 \rightarrow S_0$	3.86/321	0.12	H \rightarrow L (90%)
TBPP	$S_1 \rightarrow S_0$	3.65/339	0.09	H \rightarrow L (95%)
MPP	$S_1 \rightarrow S_0$	3.64/340	0.08	H \rightarrow L (95%)
TFMPP	$S_1 \rightarrow S_0$	4.07/304	0.23	H \rightarrow L (88%)
TCMPP	$S_1 \rightarrow S_0$	3.95/313	0.21	H \rightarrow L (90%)
CNPP	$S_1 \rightarrow S_0$	4.44/279	0.67	H-1 \rightarrow L (99%)
PhPP	$S_1 \rightarrow S_0$	3.28/377	0.05	H \rightarrow L (98%)

4.2.2.1.1 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีน หรือ HPP

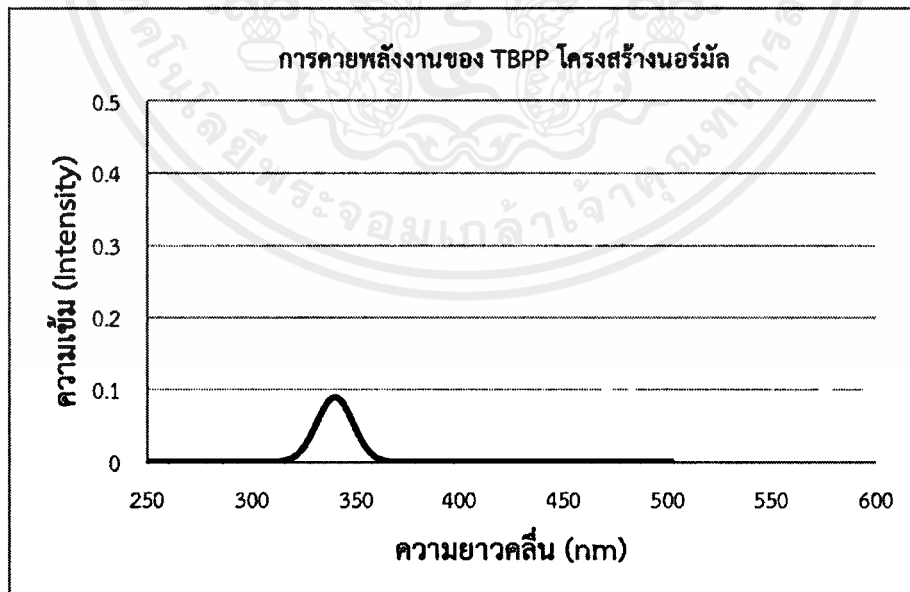
HPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 321 nm มีพลังงาน 3.86 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.12 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่ดูดเข้าไปแตกต่างกัน (Stoke shift) อยู่ที่ 48 nm ดังที่แสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ HPP

4.2.2.1.2 TBPP

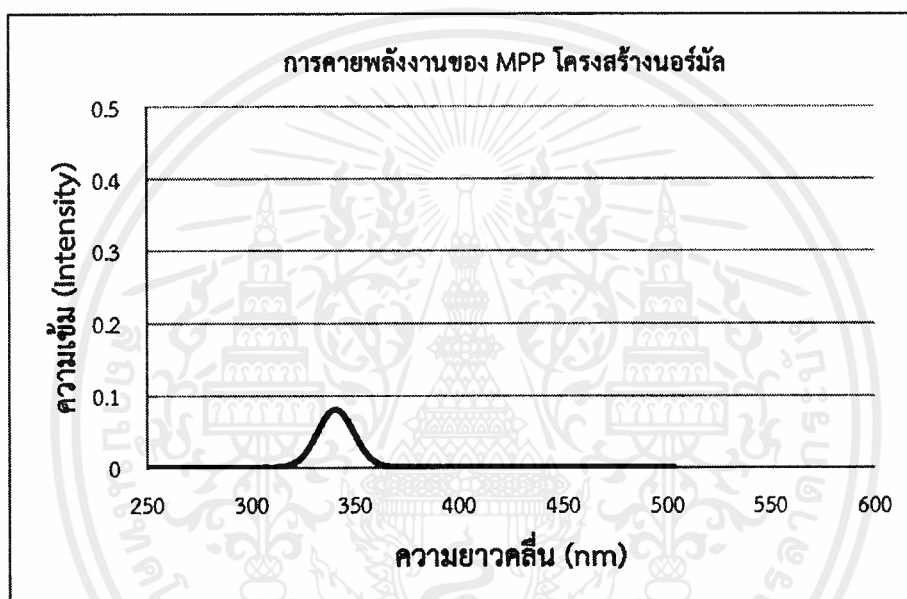
TBPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 339 nm มีพลังงาน 3.65 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.09 ดังที่แสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.14 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่ดูดเข้าไปแตกต่างกันอยู่ที่ 59 nm โครงสร้างนอร์มัลของ TBPP ให้แสงออกมาสีต่างจาก HPP เพราะมีค่าสเปกตรัมที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.14 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ TBPP

4.2.2.1.3 MPP

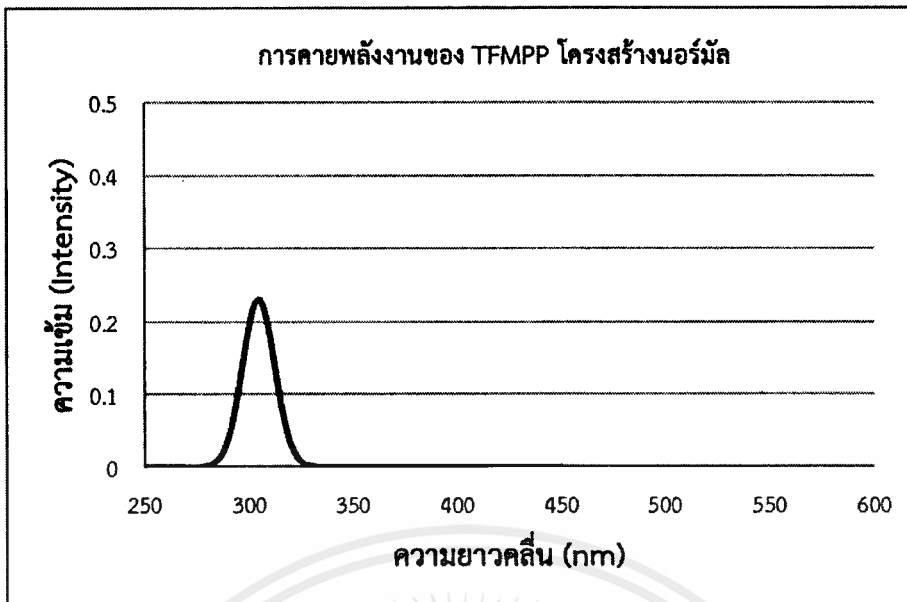
MPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 340 nm มีพลังงาน 3.64 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.08 ดังที่แสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.15 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่ดูดเข้าไปแตกต่างกันอยู่ที่ 60 nm โครงสร้างนอร์มัลของ MPP ให้แสงสีออกมาต่างจาก HPP เพราะมีค่าสเปกตรัมที่ต่างกัน แต่มีค่าความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับ TBPP สาเหตุเนื่องมาจากพันธะที่เกาะกับโมเลกุลหลัก เป็นพันธะซิกมาเหมือนกันทำให้มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างพันธะที่เหมือนกัน ส่งผลให้พลังงานที่คายออกมาให้แสงสีที่ใกล้เคียงกันมาก



รูปที่ 4.15 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ MPP

4.2.2.1.4 TFMPP

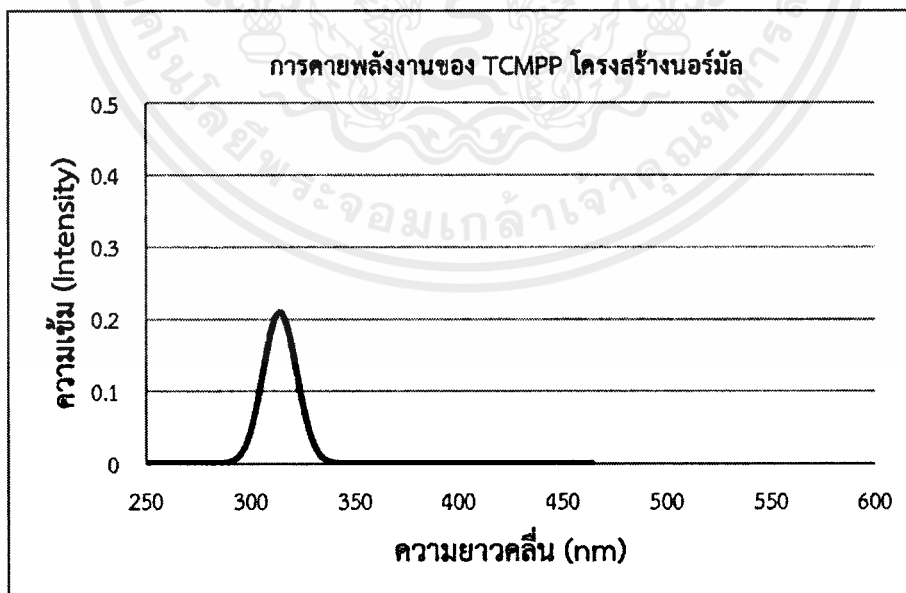
TFMPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 304 nm มีพลังงาน 4.07 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.23 ดังที่แสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.16 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่ดูดเข้าไปแตกต่างกันอยู่ที่ 35 nm โครงสร้างนอร์มัลของ TFMPP แม้ TFMPP จะเกาะกับโมเลกุลหลักด้วยพันธะซิกมาเหมือน MPP และ TBPP แต่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ต่างกันทำให้ความยาวคลื่นของ TFMPP ต่างจาก MPP และ TBPP ค่อนข้างมาก



รูปที่ 4.16 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ TFMPP

4.2.2.1.5 TCMPP

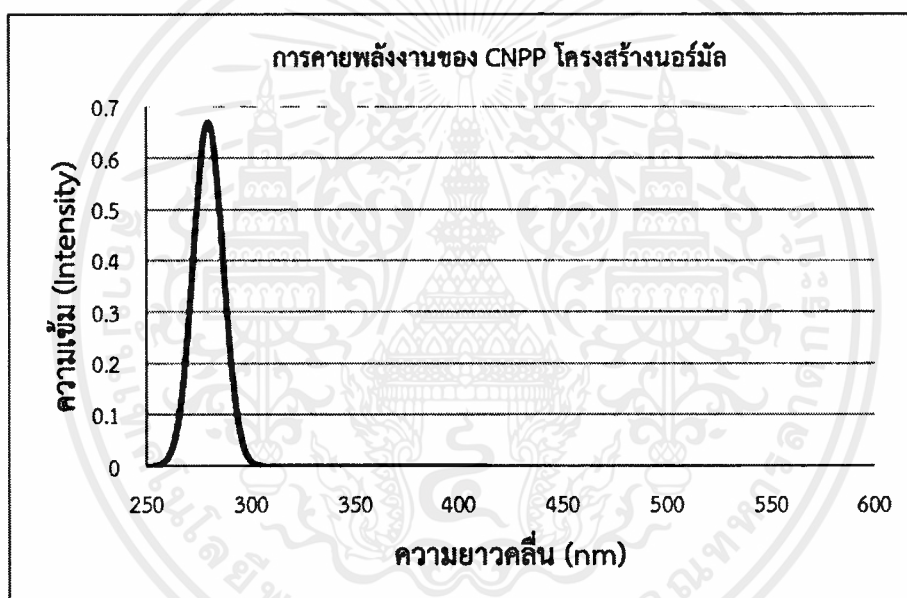
TCMPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 313 nm มีพลังงาน 3.95 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.21 ดังที่แสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.17 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่ดูดเข้าไปแตกต่างกันอยู่ที่ 44 nm ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มเดียวกับ TFMPP ทำให้เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้คล้ายกับ TFMPP



รูปที่ 4.17 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ TCMPP

4.2.2.1.6 CNPP

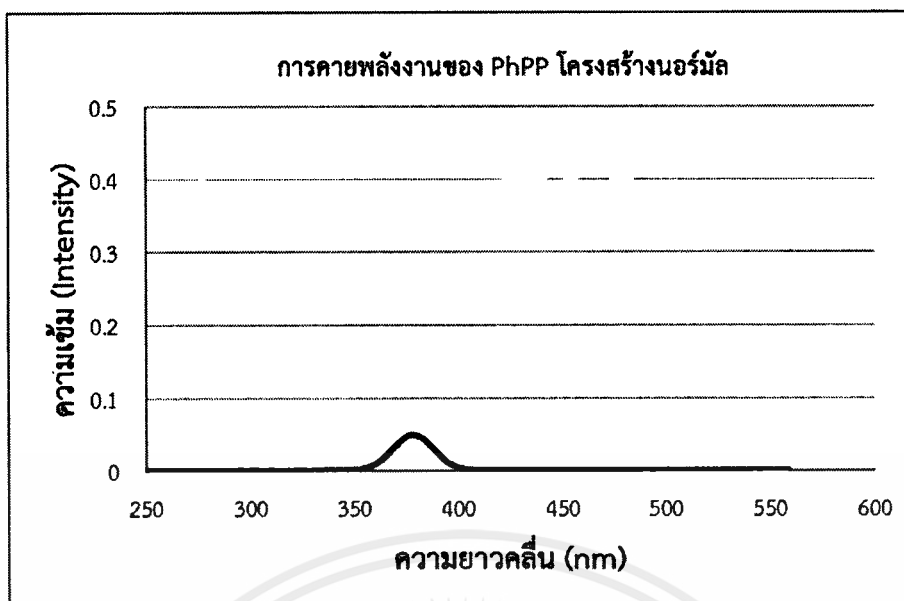
CNPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 279.5 nm มีพลังงาน 4.44 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.67 ดังที่แสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.18 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่ดูดเข้าไปแตกต่างกันอยู่ที่ 7.5 nm ซึ่งการคายพลังงานของอนุพันธ์ตัวนี้จะแตกต่างจากอนุพันธ์ตัวอื่นคือคายพลังงานจากสภาวะกระตุ้น (S_2) มาที่สภาวะพื้น (S_0) ดังเช่นการดูดพลังงานอนุพันธ์ตัวนี้ดูดพลังงานเข้าไปและถูกกระตุ้นจากสภาวะพื้น (S_0) ไปที่สภาวะกระตุ้น (S_2) โดยสภาวะกระตุ้นที่ (S_1) มีความเข้มของพลังงานเป็น 0.0 ทำให้ทราบว่าอนุพันธ์ชนิดนี้จะถูกกระตุ้นไปที่สภาวะ (S_2) ซึ่งมีความเข้มของพลังงานมากกว่า 0.0 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นน้อยกว่าอนุพันธ์ตัวอื่นส่งผลให้ CNPP คายแสงที่มีพลังงานสูงและกล่าวได้ว่า CNPP ใช้พลังงานสูงในการถูกกระตุ้นจากสภาวะพื้นไปที่สภาวะกระตุ้น



รูปที่ 4.18 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ CNPP

4.2.2.1.7 PhPP

PhPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 377 nm มีพลังงาน 3.97 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.05 ดังที่แสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.19 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่ดูดเข้าไปแตกต่างกันอยู่ที่ 63 nm



รูปที่ 4.19 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างนอร์มัลของ PhPP

จากผลการคำนวณของการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลสามารถจัดกลุ่มได้เป็น 4 กลุ่มโดยมี HPP เป็นเกณฑ์กลางในการเปรียบเทียบ แบ่งเป็นกลุ่มโดยจัดเรียงตามค่าของความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกันและพันธะที่เกาะกับโครงสร้างหลัก กลุ่มที่ 1 คือกลุ่มที่มีหมู่เกาะ คือ MPP และ TBPP ซึ่งมีค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 340 nm และ 339 nm ตามลำดับ โดยพันธะที่เกาะกับโครงสร้างหลักของอนุพันธ์ 2 ตัวนี้คือ σ -bond กลุ่มที่ 2 ที่จัดได้คืออนุพันธ์ TCMPP และอนุพันธ์ TFMPP โดยมีค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 313 nm และ 304 nm ตามลำดับ ซึ่งมีพันธะที่เกาะกับโครงสร้างหลักเป็น σ -bond แต่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ไม่เหมือนกับอนุพันธ์กลุ่มแรก กลุ่มที่ 3 คืออนุพันธ์ CNPP ซึ่งอนุพันธ์ตัวนี้เชื่อมกับโครงสร้างหลักด้วยพันธะเดี่ยวที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนผ่าน π -bond และกลุ่มที่ 4 คืออนุพันธ์ PhPP ซึ่งมีความยาวคลื่นของพลังงานที่คายออกมามากที่สุด บ่งบอกว่าแสงที่คายออกมาของอนุพันธ์มีพลังงานต่ำและสามารถเรียงลำดับตามความยาวคลื่นจากน้อยไปมากได้ดังนี้ CNPP < TFMPP < TCMPP < HPP < TBPP < MPP < PhPP

4.2.2.2 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างเทโทเมอร์

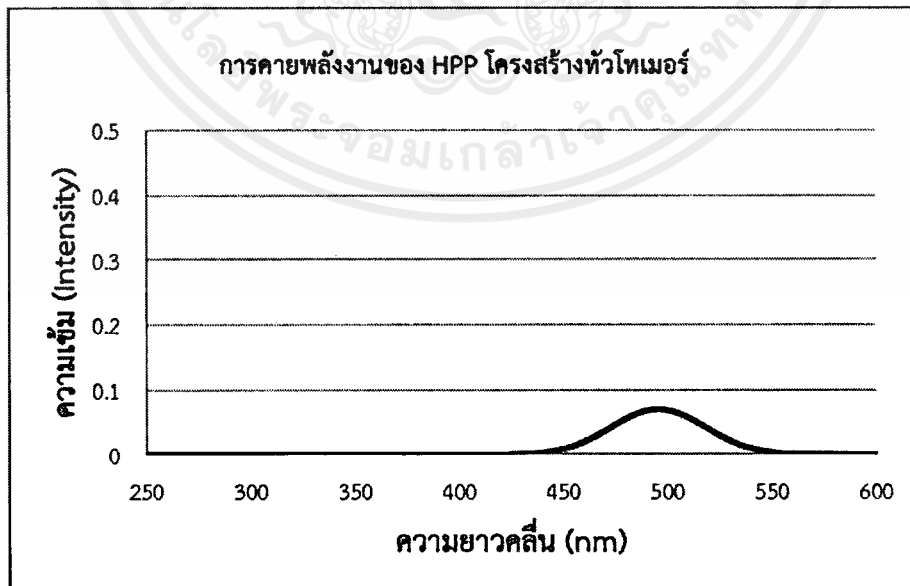
เนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้นั้นทั้งโครงสร้างนอร์มัลและโครงสร้างเทโทเมอร์จะสามารถคายพลังงานออกมาได้เหมือนกัน ทำให้เกิดแสงออกมาเป็นสีที่สองซึ่งขึ้นอยู่กับความสามารถของการเกิดเป็นโครงสร้างเทโทเมอร์ผ่านปฏิกิริยา ESIPT ในหัวข้อนี้จะอธิบายแสงที่ถูกคายออกมาจากโครงสร้างเทโทเมอร์ซึ่งได้สรุปไว้ แสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ตารางสรุปการคำนวณการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์

สารประกอบอนุพันธ์	สถานะ	การคายพลังงาน (eV, nm)	ความเข้มของ พลังงาน
HPP	$S_3 \rightarrow S_0$	2.50/495	0.07
TBPP	$S_3 \rightarrow S_0$	2.42/511	0.05
MPP	$S_3 \rightarrow S_0$	2.41/513	0.04
TFMPP	$S_2 \rightarrow S_0$	2.32/534	0.03
TCMPP	$S_3 \rightarrow S_0$	2.68/462	0.09
CNPP	$S_3 \rightarrow S_0$	2.71/456	0.05
PhPP	$S_4 \rightarrow S_0$	2.69/460	0.26
HPP	$S_3 \rightarrow S_0$	2.50/495	0.07

4.2.2.2.1 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน หรือ HPP

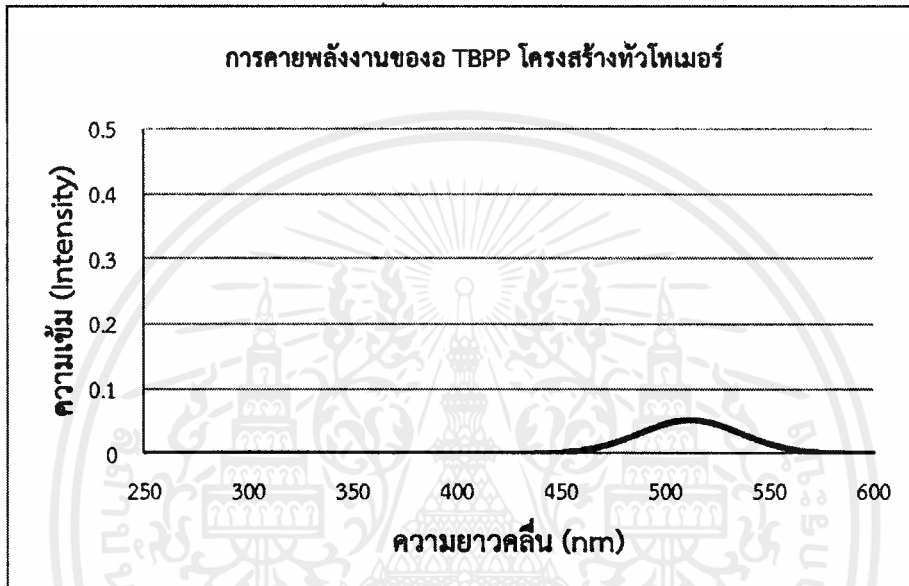
HPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 495 nm มีพลังงาน 2.50 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.07 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัลซึ่งสามารถบอกได้ว่าโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ HPP ให้แสงสีออกมาต่างจากแสงสีที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งเป็นแสงสีที่คายออกมาจากสถานะกระตุ้น (S_3) มาที่สถานะพื้น ดังแสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทาโทเมอร์ของ HPP

4.2.2.2 TBPP

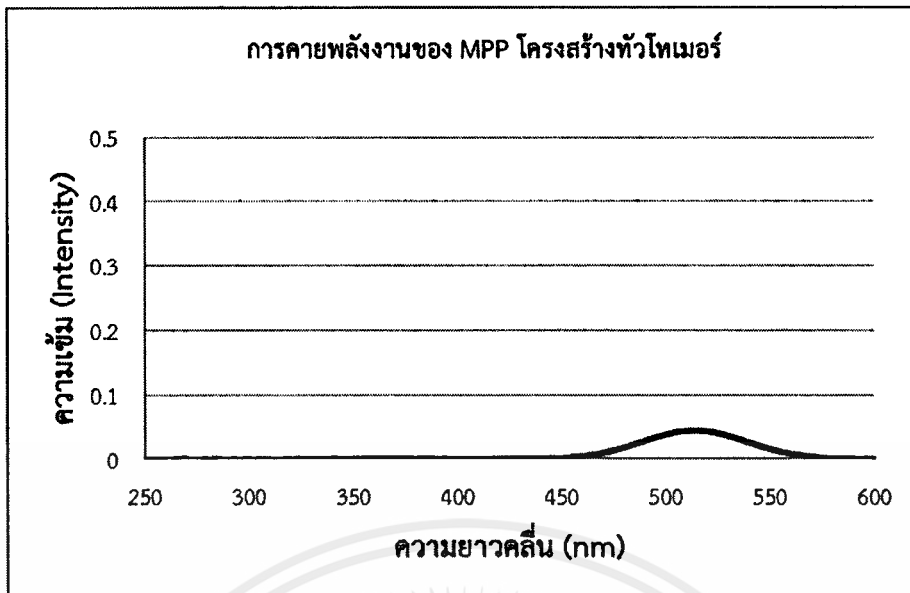
TBPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 511 nm มีพลังงาน 2.42 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.05 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัลซึ่งสามารถบอกได้ว่าโครงสร้างเทโทเมอร์ของ TBPP ให้แสงสีออกมาต่างจากแสงสีที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งเป็นแสงสีที่คายออกมาจากสภาวะกระตุ้น (S_3) มาที่สภาวะพื้น ดังแสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทโทเมอร์ของ TBPP

4.2.2.2.3 MPP

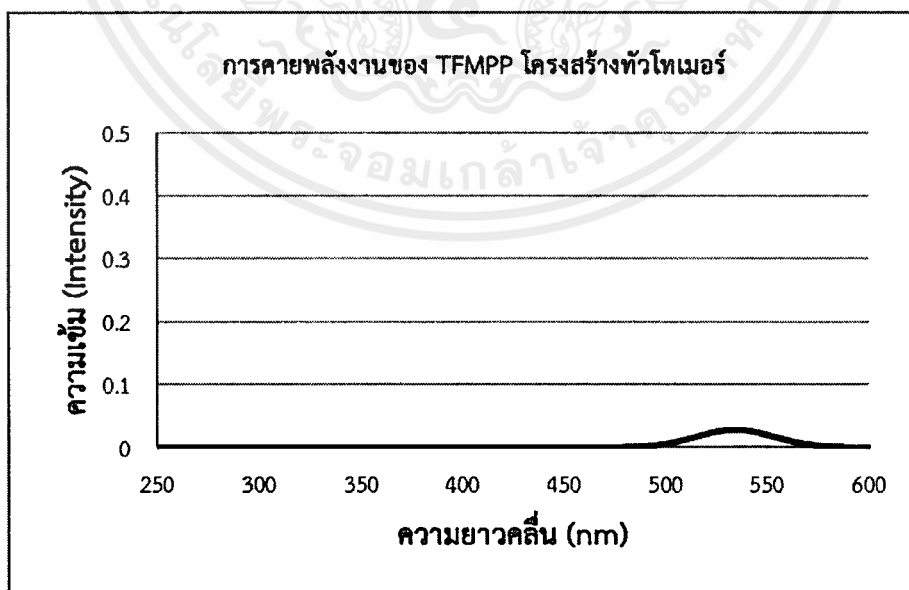
MPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 513 nm มีพลังงาน 2.41 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.04 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัลซึ่งสามารถบอกได้ว่าโครงสร้างเทโทเมอร์ของ MPP ให้แสงสีออกมาต่างจากแสงสีที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งเป็นแสงสีที่คายออกมาจากสภาวะกระตุ้น (S_3) มาที่สภาวะพื้น ดังแสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างทัวโทเมอร์ของ MPP

4.2.2.2.4 TFMPP

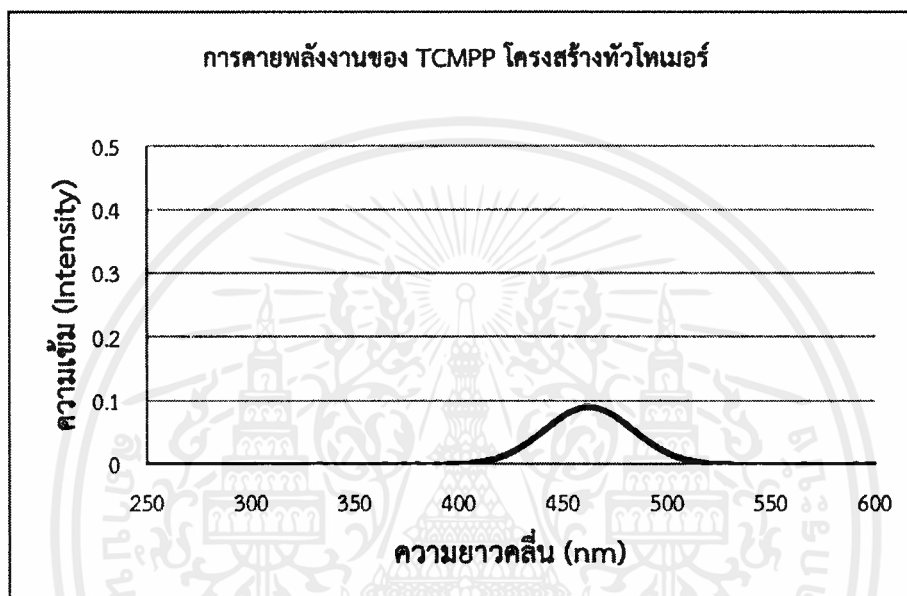
TCMPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 534 nm มีพลังงาน 2.32 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.03 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งสามารถบอกได้ว่าโครงสร้างทัวโทเมอร์ของ TCMPP ให้แสงสีออกมาต่างจากแสงสีที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งเป็นแสงสีที่คายออกมาจากสภาวะกระตุ้น (S_2) มาที่สภาวะพื้น ดังแสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างทัวโทเมอร์ของ TFMPP

4.2.2.2.5 TCMPP

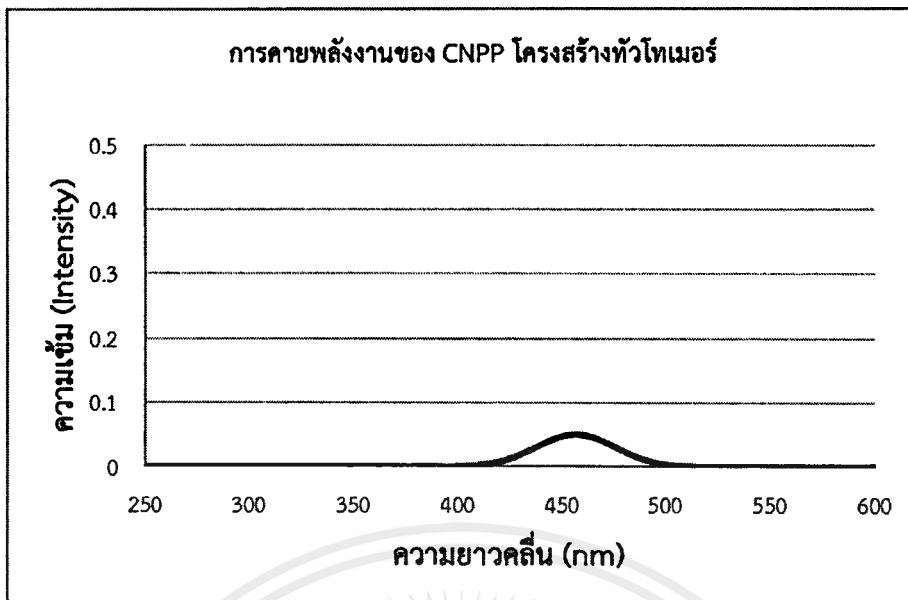
TCMPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 462 nm มีพลังงาน 2.68 eV และมีค่าความเข้มของพลังงาน เท่ากับ 0.09 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัลซึ่งสามารถบอกได้ว่าโครงสร้างเทโทเมอร์ของ TCMPP ให้แสงสีออกมาต่างจากแสงสีที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งเป็นแสงสีที่คายออกมาจากสภาวะกระตุ้น (S_3) มาที่สภาวะพื้น ดังแสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างเทโทเมอร์ของ TCMPP

4.2.2.2.6 CNPP

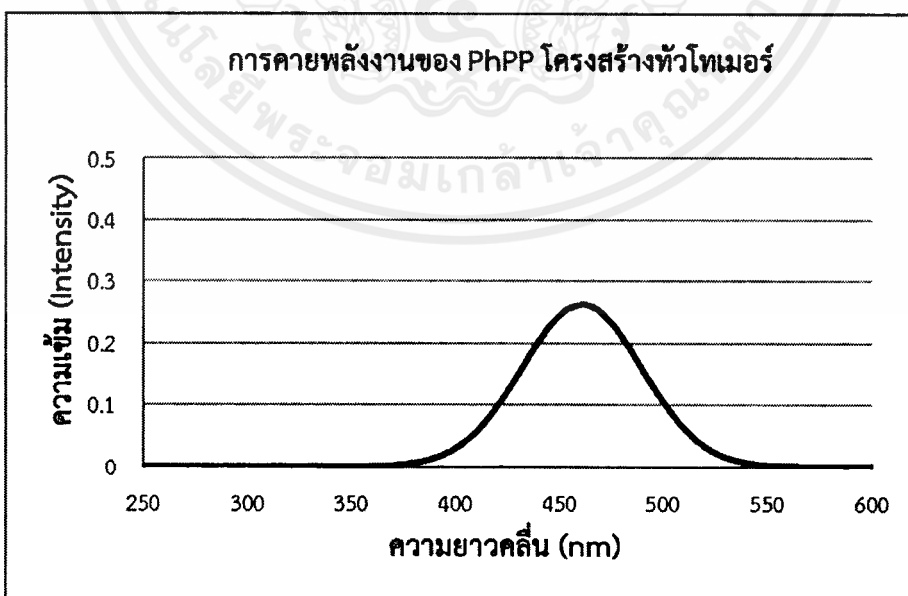
CNPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 456 nm มีพลังงาน 2.71 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.05 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งสามารถบอกได้ว่าโครงสร้างเทโทเมอร์ ของ CNPP ให้แสงสีออกมาต่างจากแสงสีที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งเป็นแสงสีที่คายออกมาจากสภาวะกระตุ้น (S_3) มาที่สภาวะพื้น ดังแสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างทัวโทเมอร์ของ CNPP

4.2.2.2.7 PhPP

PhPP มีการคายพลังงานออกมาที่ 460 nm มีพลังงาน 2.69 eV และมีค่าความเข้มของพลังงานเท่ากับ 0.26 ซึ่งพลังงานที่คายออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าพลังงานที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัลซึ่งสามารถบอกได้ว่าโครงสร้างทัวโทเมอร์ ของ PhPP ให้แสงสีออกมาต่างจากแสงสีที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัล ซึ่งเป็นแสงที่คายออกมาจากสภาวะกระตุ้น (S_d) มาที่สภาวะพื้น ดังแสดงสเปกตรัมการคายพลังงาน แสดงดังรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 สเปกตรัมการคายพลังงานในโครงสร้างทัวโทเมอร์ของ PhPP

จากกราฟการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์สามารถเรียงลำดับตามความยาวคลื่นได้ดังนี้ $CNPP < PhPP < TCMPP < HPP < TBPP < MPP < TFMPP$ โดยอนุพันธ์แต่ละอนุพันธ์มีการคายพลังงานจากสภาวะกระตุ้นที่ไม่ใช่ (S_1) แต่มาจากการคายพลังงานที่สภาวะกระตุ้นที่สูงกว่าและทุกอนุพันธ์มีความยาวคลื่นที่มากกว่าโครงสร้างนอร์มัลทำให้สามารถอธิบายได้ว่าอนุพันธ์ทุกอนุพันธ์สามารถเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ เพราะโครงสร้างสามารถคายพลังงานออกมาที่มีความยาวคลื่นที่แตกต่างจากโครงสร้างนอร์มัลโดยจะอธิบายผ่านกราฟ Stroke shift เพื่อดูผลต่างของความยาวคลื่น

4.3 Stroke shift

ผลต่างของความยาวคลื่นเป็นตัวแปรที่สามารถใช้เป็นตัวระบุหรือคาดการณ์ได้ว่าโครงสร้างของโมเลกุลที่เราศึกษาสามารถเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้หรือไม่ หากอนุพันธ์คายพลังงานออกมาใกล้เคียงกันทั้งโครงสร้างนอร์มัลและอาจสรุปได้ว่าความยาวคลื่นที่คายออกมาเป็นสารที่มีโครงสร้างเหมือนกัน แต่ถ้าหากความยาวคลื่นต่างกันก็สามารถทำนายได้ว่ามีสารที่โครงสร้างแตกต่างกันคายพลังงานออกมาพร้อมกัน โดยปกติแสงสีที่คายออกมาจะเป็นแสงสีที่ผสมกัน เกิดเป็นแสงสีที่แตกต่างจากแสงสีที่คายออกมาจากแค่โครงสร้างนอร์มัลเพียงโครงสร้างเดียว ซึ่งสรุปผลต่างของพลังงานที่คายออกมาจากโครงสร้างนอร์มัลและโครงสร้างในรูปความยาวคลื่น แสดงดังตารางที่ 4.10

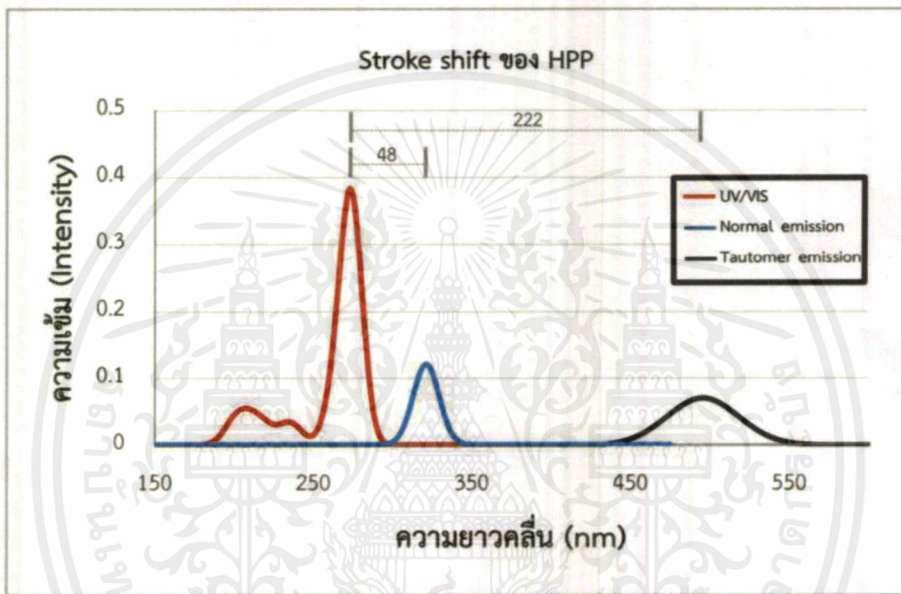
ตารางที่ 4.10 ตารางสรุปการคำนวณผลต่างการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลและเทาโทเมอร์

สารประกอบอนุพันธ์	ความยาวคลื่นการดูดพลังงาน (nm)	ความยาวคลื่นการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัล (nm)	ความยาวคลื่นการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์ (nm)	ผลต่างระหว่างการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัล (nm)	ผลต่างระหว่างการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์ (nm)
HPP	273	321	495	48	222
TBPP	280	339	511	59	231
MPP	280	340	513	60	233
TFMPP	269	304	534	35	265
TCMPP	269	313	462	44	193
CNPP	279	279	456	0	177
PhPP	314	377	460	63	146

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.1 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีน หรือ HPP

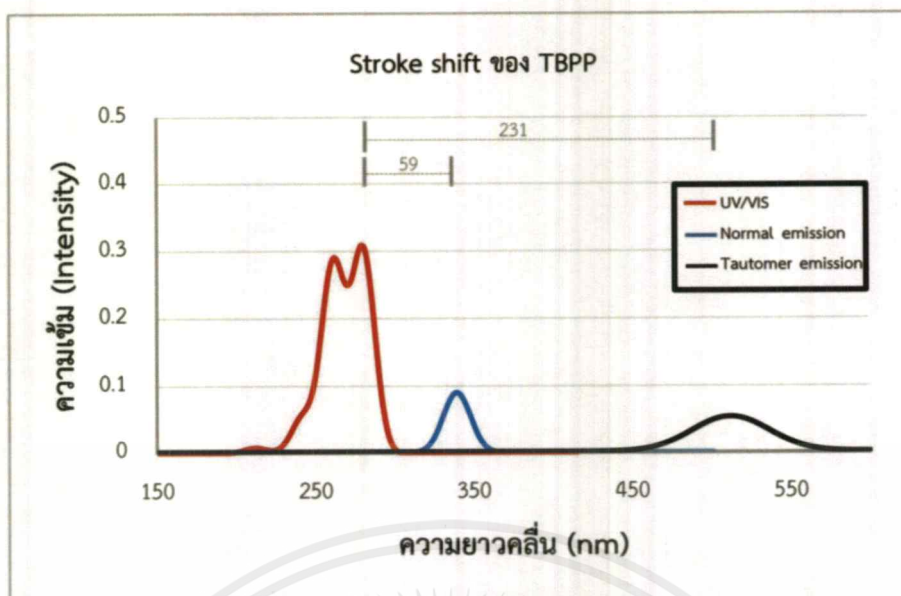
HPP เมื่อนำความยาวคลื่นของการดูดพลังงานและการคายพลังงานจากโครงสร้างนอร์มัล และโครงสร้างเทาโทเมอร์มาพิจารณาเพื่อหาผลต่างระหว่างความยาวคลื่น หรือ Stroke shift สามารถหาผลต่างความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลได้เท่ากับ 48 nm และผลต่างของความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์ มีค่าเท่ากับ 222 nm โดยโครงสร้างมีการคายพลังงานออกมาที่ 456 nm และโครงสร้างนอร์มัลมีการ คายพลังงานออกมาที่ 321 nm แสดงดังรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.27 Stroke shift ของ HPP

4.3.2 TBPP

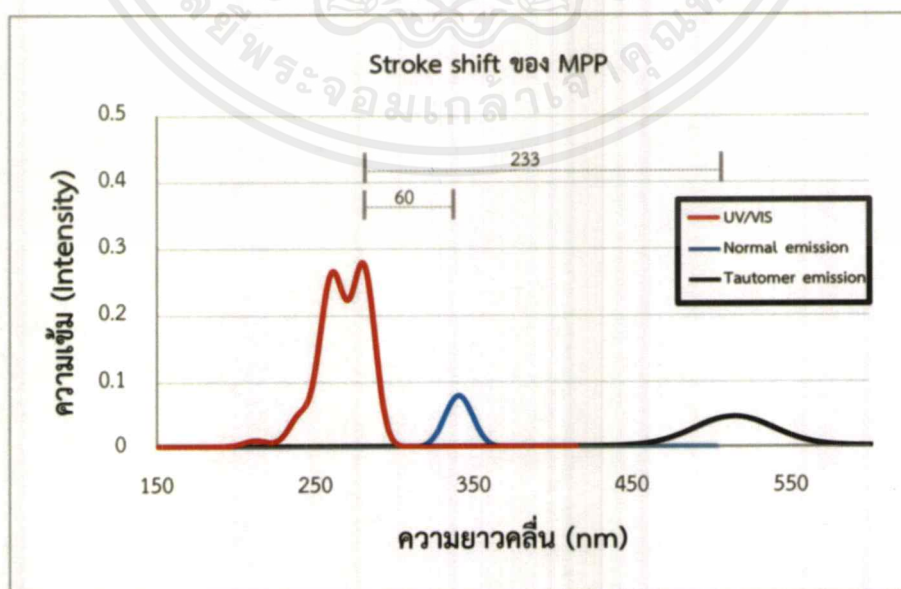
TBPP เมื่อนำความยาวคลื่นของการดูดพลังงานและการคายพลังงานจากโครงสร้างนอร์มัล และโครงสร้างเทาโทเมอร์มาพิจารณาเพื่อหาผลต่างระหว่างความยาวคลื่น หรือ Stroke shift สามารถหาผลต่างความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลได้เท่ากับ 59 nm และผลต่างของความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์ มีค่าเท่ากับ 231 nm โดยโครงสร้างมีการคายพลังงานออกมาที่ 511 nm และโครงสร้างนอร์มัลมีการ คายพลังงานออกมาที่ 339 nm แสดงดังรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 Stroke shift ของ TBPP

4.3.3 MPP

MPP เมื่อนำความยาวคลื่นของการดูดพลังงานและการคายพลังงานจากโครงสร้างนอร์มัล และโครงสร้างเทโทเมอร์มาพิจารณาเพื่อหาผลต่างระหว่างความยาวคลื่น หรือ Stroke shift สามารถหาผลต่างความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลได้เท่ากับ 60 nm และผลต่างของความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างเทโทเมอร์ มีค่าเท่ากับ 233 nm โดยโครงสร้างมีการคายพลังงานออกมาที่ 513 nm และโครงสร้างนอร์มัลมีการคายพลังงานออกมาที่ 340 nm แสดงดังรูปที่ 4.29

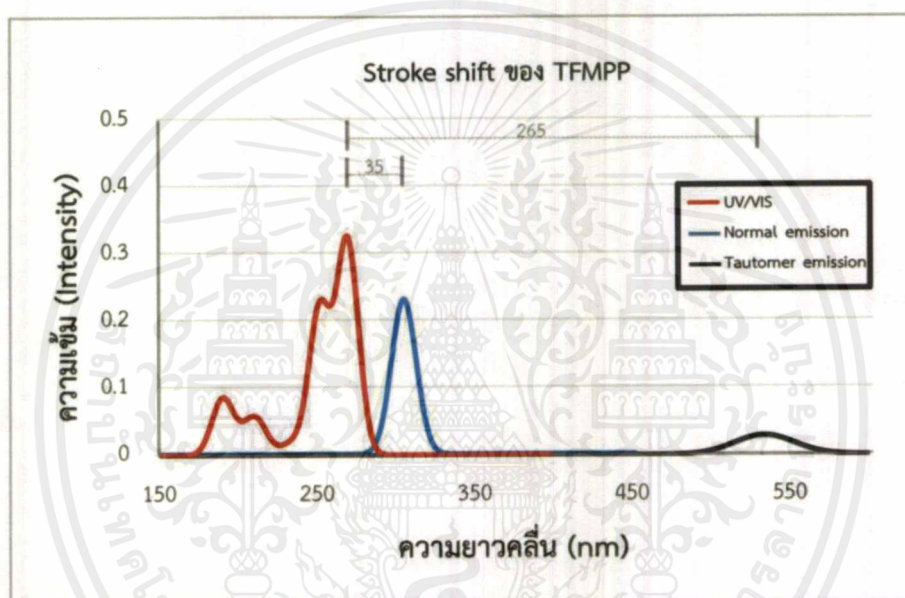


รูปที่ 4.29 Stroke shift ของ MPP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.4 TFMPP

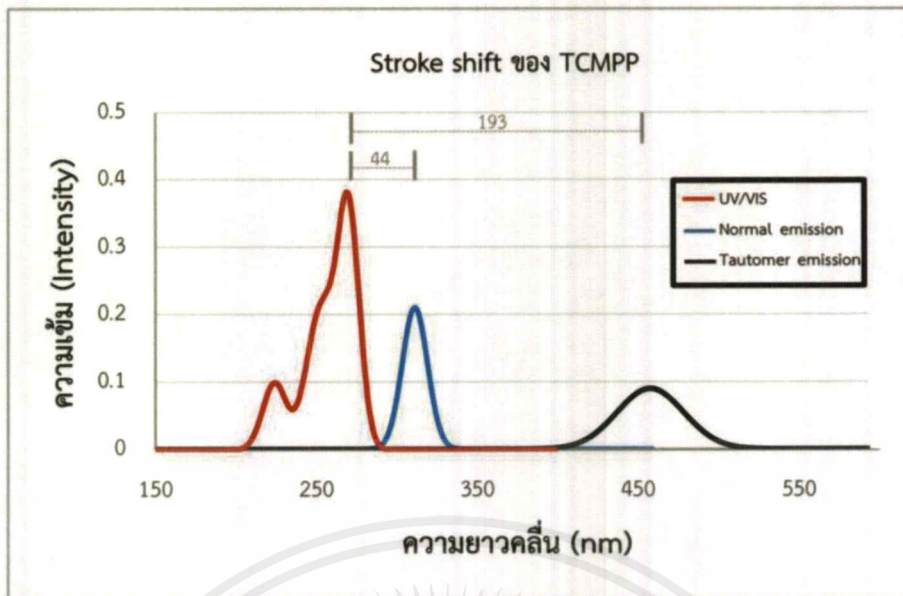
TFMPP เมื่อนำความยาวคลื่นของการดูดพลังงานและการคายพลังงานจากโครงสร้างนอร์มัล และโครงสร้างเทาโทเมอร์มาพิจารณาเพื่อหาผลต่างระหว่างความยาวคลื่น หรือ Stroke shift สามารถหาผลต่างความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลได้เท่ากับ 35 nm และผลต่างของความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์ มีค่าเท่ากับ 265 nm โดยโครงสร้างมีการคายพลังงานออกมาที่ 534 nm และโครงสร้างนอร์มัลมีการคายพลังงานออกมาที่ 304 nm แสดงดังรูปที่ 4.30



รูปที่ 4.30 Stroke shift ของ TFMPP

4.3.5 TCMPP

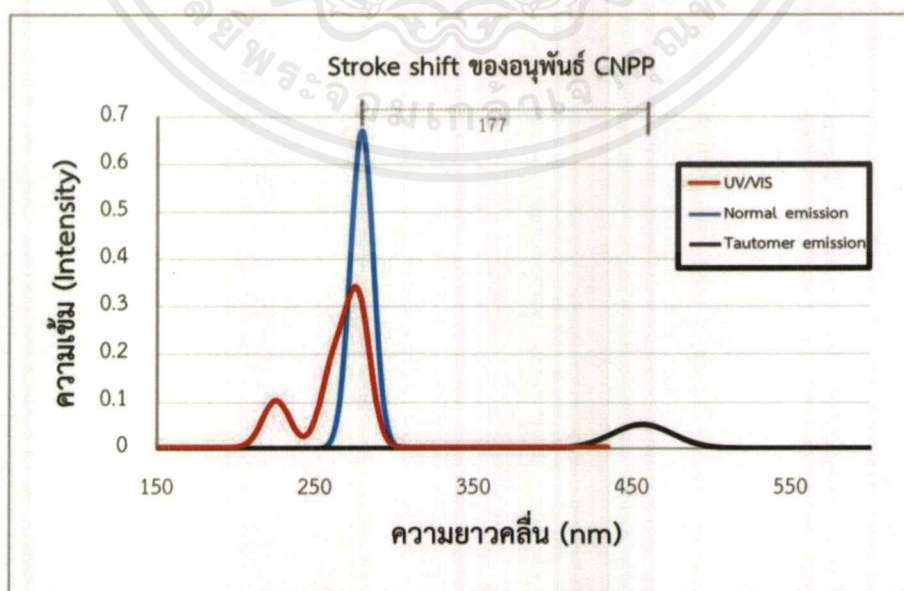
TCMPP เมื่อนำความยาวคลื่นของการดูดพลังงานและการคายพลังงานจากโครงสร้างนอร์มัล และโครงสร้างเทาโทเมอร์มาพิจารณาเพื่อหาผลต่างระหว่างความยาวคลื่น หรือ Stroke shift สามารถหาผลต่างความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลได้เท่ากับ 44 nm และผลต่างของความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างเทาโทเมอร์ มีค่าเท่ากับ 193 nm โดยโครงสร้างมีการคายพลังงานออกมาที่ 462 nm และโครงสร้างนอร์มัลมีการคายพลังงานออกมาที่ 313 nm แสดงดังรูปที่ 4.31



รูปที่ 4.31 Stroke shift ของ TCMPP

4.3.6 CNPP

CNPP เมื่อนำความยาวคลื่นของการดูดพลังงานและการคายพลังงานจากโครงสร้างนอร์มัล และโครงสร้างเทโทเมอร์มาพิจารณาเพื่อหาผลต่างระหว่างความยาวคลื่น หรือ Stroke shift สามารถหาผลต่างความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลได้เท่ากับ 0 nm และผลต่างของความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างเทโทเมอร์มีค่าเท่ากับ 177 nm โดยโครงสร้างมีการคายพลังงานออกมาที่ 456 nm และโครงสร้างนอร์มัลมีการคายพลังงานออกมาที่ 279 nm แสดงดังรูปที่ 4.32

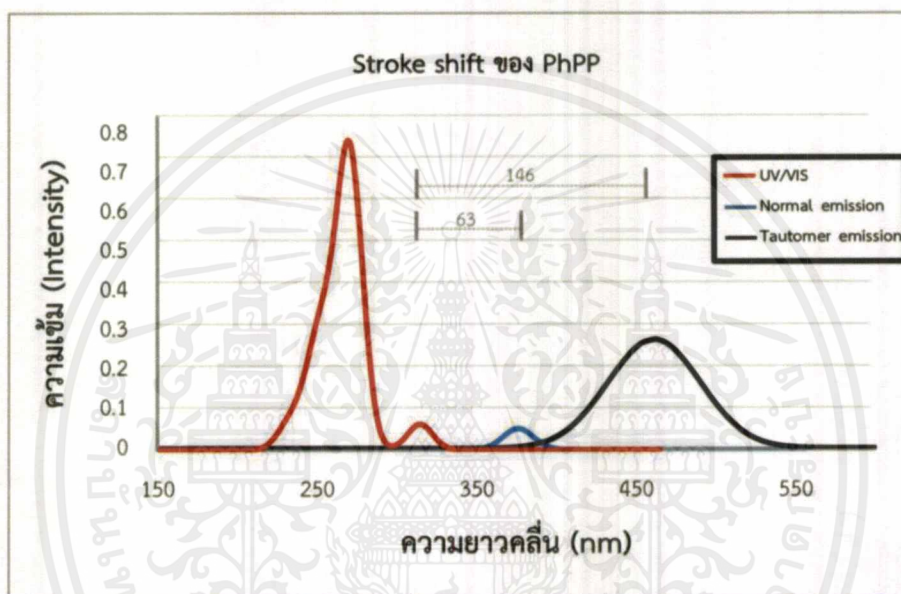


ภาพที่ 4.32 Stroke shift ของ CNPP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.7 PhPP

PhPP เมื่อนำความยาวคลื่นของการดูดพลังงานและการคายพลังงานจากโครงสร้างนอร์มัล และโครงสร้างเทโทเมอร์มาพิจารณาเพื่อหาผลต่างระหว่างความยาวคลื่น หรือ Stroke shift สามารถหาผลต่างความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัลได้เท่ากับ 63 nm และผลต่างของความยาวคลื่นการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโครงสร้างเทโทเมอร์ มีค่าเท่ากับ 146 nm โดยโครงสร้างมีการคายพลังงานออกมาที่ 460 nm และโครงสร้างนอร์มัลมีการ คายพลังงานออกมาที่ 377 nm แสดงดังรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.33 Stroke shift ของ PhPP





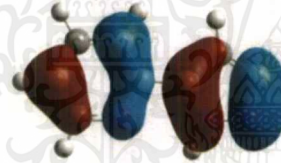



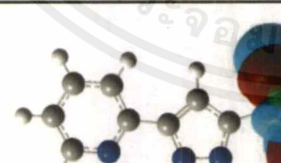



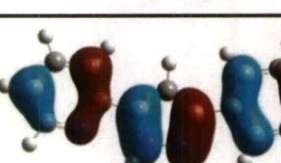
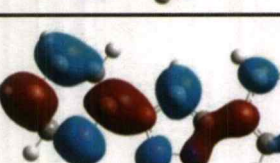
Stroke shift ของอนุพันธ์แต่ละตัวเมื่อนำมาคิดผลต่างของการดูดพลังงานและการคาย พลังงานสามารถสังเกตได้ว่าผลต่างของโครงสร้างเทโทเมอร์มีค่ามากกว่าผลต่างของโครงสร้างนอร์ มัล ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีที่โครงสร้างเทโทเมอร์จะให้ความยาวคลื่นที่สูงกว่าโครงสร้างนอร์มัลและ สามารถทำนายได้อีกว่าโครงสร้างของอนุพันธ์ทุกตัวสามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้เพราะสามารถเกิด โครงสร้างเทโทเมอร์ได้ทุกตัวแต่ความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยาต้องใช้ผลจากค่า Potential energy เข้ามาเป็นตัวแปรในการวิเคราะห์ผลประกอบด้วย

4.4 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

4.4.1 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่โครงสร้างนอร์มัล

4.4.1.1 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่โครงสร้างนอร์มัลที่สถานะพื้น (S_0)

ตารางที่ 4.11 ตารางแสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของอนุพันธ์ต่างๆของโครงสร้างนอร์มัลที่สถานะพื้น (S_0)

อนุพันธ์	HOMO	LUMO
HPP		
TBPP		
MPP		
TFMPP		
TCMPP		
CNPP		
PhPP		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.11 คือตารางที่แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MOs) ของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP ตามลำดับโดยที่กลุ่มของออร์บิทัลจะอยู่บริเวณที่เป็น π -bond เป็นส่วนใหญ่เพราะออร์บิทัลจะมีการเปลี่ยนสถานะเป็น π - π^* ของชั้นระดับพลังงานสูงสุดที่มีออร์บิทัล (Highest Occupied Molecular Orbital , HOMO) และชั้นระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีออร์บิทัล (Lowest Occupied Molecular Orbital , LUMO) พบว่าออร์บิทัลที่ชั้น HOMO จะมีการกระจายทั่วทั้งโครงสร้างสารที่เป็นตัวรับโปรตอนและสารที่เป็นตัวให้โปรตอน แต่เมื่ออยู่ในระดับชั้น LUMO จะพบว่าออร์บิทัลจะมีการรวมตัวของกลุ่มออร์บิทัล ณ บริเวณสารที่เป็นตัวรับโปรตอนมาก นั้นหมายความว่ามีการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลเกิดขึ้นหรือที่เรียกว่า การเกิดปฏิกิริยา ES IPT โดยการที่อนุพันธ์แต่ละอนุพันธ์จะมีผลต่างของระดับพลังงานที่แตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 4.11


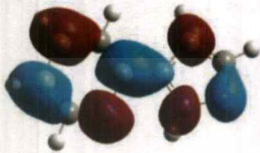






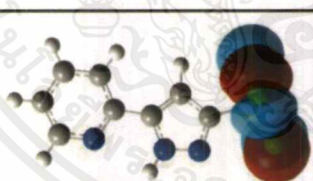



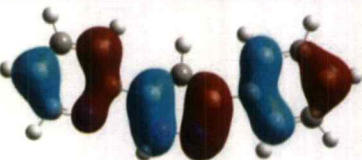
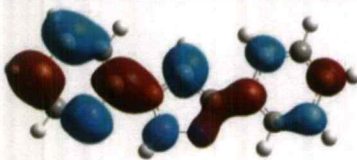
ตารางที่ 4.12 ตารางแสดงผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) ของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างนอร์มัลที่สถานะพื้น (S_0)

อนุพันธ์	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	E_{gap} (a.u.)
HPP	-0.238	-0.060	0.178
TBPP	-0.235	-0.057	0.177
MPP	-0.234	-0.057	0.176
TFMPP	-0.257	-0.074	0.183
TCMPP	-0.255	-0.071	0.184
CNPP	-0.261	-0.078	0.184
PhPP	-0.224	-0.062	0.162

พิจารณาผลต่างของระดับพลังงานของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP ตามลำดับ โดยมีค่าผลต่างของระดับพลังงานเท่ากับ 0.178 0.177 0.176 0.183 0.184 0.184 และ 0.162 a.u. ตามลำดับ สามารถเรียงระดับผลต่างของระดับพลังงานได้ดังนี้ CNPP = TCMPP > TFMPP > HPP > TBPP > MPP > PhPP พบว่าอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มรับออร์บิทัลจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่มากกว่า และอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มให้ออร์บิทัลจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่น้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ HPP ที่เป็นอนุพันธ์กลางที่ใช้เป็นตัวเปรียบเทียบ โดยที่ค่าผลต่างของระดับพลังงานน้อยจะส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ดี

4.4.1.2 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

ตารางที่ 4.13 ตารางแสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างนอร์มัลที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

อนุพันธ์	HOMO	LUMO
HPP		
TBPP		
MPP		
TFMPP		
TCMPP		
CNPP		
PhPP		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.13 คือตารางที่แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MOs) อนุพันธ์ในสถานะกระตุ้น (S_1) ของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP ตามลำดับ ของชั้น HOMO และชั้น LUMO พบว่าออร์บิทัลที่ชั้น HOMO จะมีการกระจายทั่วทั้งโครงสร้างสารที่เป็นตัวรับโปรตอนและสารที่เป็นตัวให้โปรตอน แต่เมื่ออยู่ในระดับชั้น LUMO จะพบว่าออร์บิทัลจะมีการรวมตัวของกลุ่มออร์บิทัล ๓ บริเวณสารที่เป็นตัวรับโปรตอนมาก ซึ่งคล้ายกับออร์บิทัลเชิงโมเลกุลในสถานะพื้น (S_0) นั้นหมายความว่ามีการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลเกิดขึ้นหรือที่เรียกว่า การเกิดปฏิกิริยา ES IPT

ตารางที่ 4.14 ตารางแสดงผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) ของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างนอร์มัลที่สถานะกระตุ้น (S_1)

อนุพันธ์	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	E_{gap} (a.u.)
HPP	-0.229	-0.068	0.161
TBPP	-0.221	-0.066	0.155
MPP	-0.220	-0.066	0.154
TFMPP	-0.247	-0.082	0.165
TCMPP	-0.242	-0.080	0.162
CNPP	-0.258	-0.090	0.168
PhPP	-0.210	-0.072	0.139

พิจารณาผลต่างของระดับพลังงานของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP ตามลำดับ โดยมีค่าผลต่างของระดับพลังงานเท่ากับ 0.161 0.155 0.154 0.165 0.162 0.168 และ 0.139 a.u. ตามลำดับ สามารถเรียงระดับผลต่างของระดับพลังงานได้ดังนี้ CNPP > TFMPP > TCMPP > HPP > TBPP > MPP > PhPP โดยที่ PhPP มีระดับผลต่างของระดับพลังงานที่น้อยที่สุด และ CNPP มีระดับผลต่างของระดับพลังงานที่มากที่สุด พบว่าอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มรับอิเล็กตรอนจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่มากกว่าพบว่าอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มรับอิเล็กตรอนจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่มากกว่า และอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มให้อิเล็กตรอนจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ HPP ที่เป็นอนุพันธ์กลางที่ใช้เป็นตัวเปรียบเทียบ โดยที่ค่าผลต่างของระดับพลังงานน้อยจะส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ดี

พิจารณาผลต่างของระดับพลังงานและ MOs ของอนุพันธ์ทั้ง 7 โครงสร้าง ทั้งในสถานะพื้น (S_0) และในสถานะกระตุ้น (S_1) พบว่าผลจะสอดคล้องไปในทางเดียวกันโดยพบว่า ถ้าหากเป็นอนุพันธ์ที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนจะไปทำหน้าที่ในการเพิ่มระดับชั้น HOMO ให้เพิ่มมากขึ้น ส่วนอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มรับอิเล็กตรอนจะไปลดระดับชั้น HOMO ให้น้อยลง เมื่อเปรียบเทียบกับระดับชั้น

HOMO ของ HPP ดังนั้นอนุพันธ์กลุ่มที่ให้อิเล็กตรอนจะทำให้มีผลต่างของระดับพลังงานที่แคบหรือน้อยกว่าอนุพันธ์กลุ่มที่รับอิเล็กตรอนซึ่งส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ดี [10]











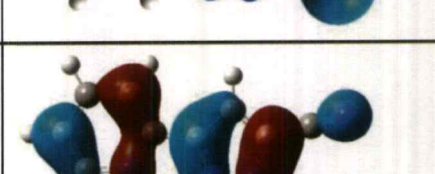
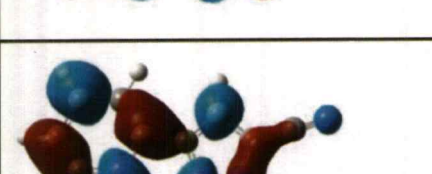
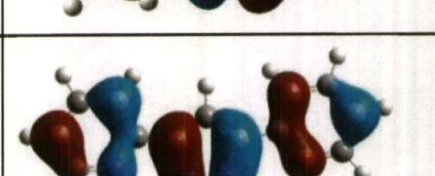
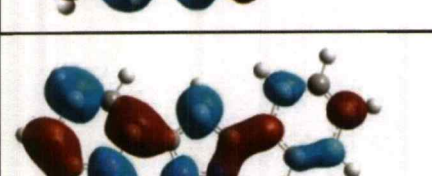


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.2 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโครงสร้าง

4.4.2.1 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สถานะพื้น (S_0)

ตารางที่ 4.15 ตารางแสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สถานะพื้น (S_0)

อนุพันธ์	HOMO	LUMO
HPP		
TBPP		
MPP		
TFMPP		
TCMPP		
CNPP		
PhPP		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานานาชาติ ไปลงนิตยสารในทางไปใช้ประโยชน์ด้วยเอกสารถ้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.15 คือตารางที่แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MOs) ของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP ตามลำดับ ของชั้น HOMO และชั้น LUMO พบว่าอิเล็กตรอนที่ชั้น HOMO จะมีการกระจายทั่วทั้งโครงสร้างทั้งโครงสร้างสารที่เป็นตัวรับโปรตอนและสารที่เป็นตัวให้โปรตอน แต่เมื่ออยู่ในระดับชั้น LUMO จะพบว่าอิเล็กตรอนจะมีการรวมตัวของกลุ่มอิเล็กตรอน ณ บริเวณสารที่เป็นตัวรับโปรตอนมาก

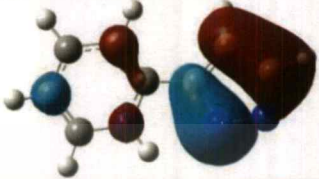
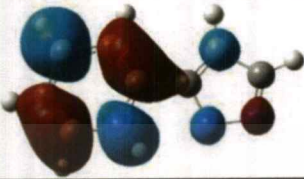



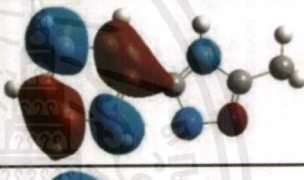


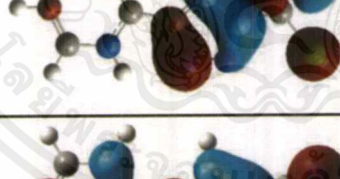
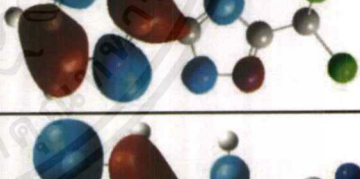

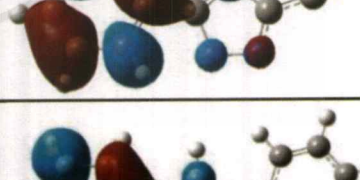

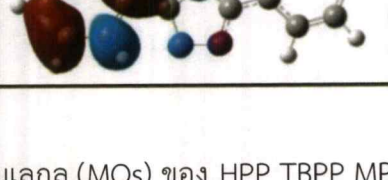
ตารางที่ 4.16 ตารางแสดงผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) ของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะพื้น (S_0)

อนุพันธ์	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	E_{gap} (a.u.)
HPP	-0.216	-0.091	0.125
TBPP	-0.208	-0.088	0.120
MPP	-0.207	-0.088	0.119
TFMPP	-0.237	-0.107	0.131
TCMPP	-0.234	-0.107	0.127
CNPP	-0.236	-0.111	0.125
PhPP	-0.197	-0.094	0.103

พิจารณาผลต่างของระดับพลังงานของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP ตามลำดับ โดยมีค่าผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) เท่ากับ 0.125 0.120 0.119 0.131 0.127 0.125 และ 0.103 a.u. ตามลำดับ สามารถเรียงระดับผลต่างของระดับพลังงานได้ดังนี้ TFMPP > TCMPP > CNPP = HPP > TBPP > MPP > PhPP โดยที่ PhPP มีระดับผลต่างของระดับพลังงานที่น้อยที่สุด และ TFMPP มีระดับผลต่างของระดับพลังงานที่มากที่สุด พบว่าอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มรับอิเล็กตรอนจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่มากกว่า พบว่าอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มรับอิเล็กตรอนจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่มากกว่า และอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มให้อิเล็กตรอนจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่น้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ HPP ที่เป็นอนุพันธ์กลางที่ใช้เป็นตัวเปรียบเทียบ

4.4.2.2 ผลต่างของระดับพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโครงสร้างเทา

โทเมอร์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1)ตารางที่ 4.17 ตารางแสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างเทาโทเมอร์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

อนุพันธ์	HOMO	LUMO
HPP		
TBPP		
MPP		
TFMPP		
TCMPP		
CNPP		
PhPP		

จากตารางที่ 4.17 คือตารางที่แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MOs) ของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP ตามลำดับ ของชั้น HOMO และชั้น LUMO พบว่าอิเล็กตรอนที่ชั้น HOMO จะมีการรวมกลุ่มอิเล็กตรอน ณ บริเวณสารที่ให้โปรตอนเป็นส่วนใหญ่ แต่เมื่ออยู่ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระดับชั้น LUMO จะพบว่าอิเล็กตรอนจะมีการรวมตัวของกลุ่มอิเล็กตรอน ณ บริเวณสารที่เป็นตัวรับโปรตอนมาก

ตารางที่ 4.18 ตารางแสดงผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) ของอนุพันธ์ต่างๆ ของโครงสร้างเทโทเมอร์ที่สถานะพื้น (S_0)

อนุพันธ์	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	E_{gap} (a.u.)
HPP	-0.194	-0.117	0.077
TBPP	-0.187	-0.115	0.073
MPP	-0.185	-0.114	0.071
TFMPP	-0.212	-0.124	0.088
TCMPP	-0.210	-0.130	0.080
CNPP	-0.219	-0.135	0.084
PhPP	-0.179	-0.119	0.061

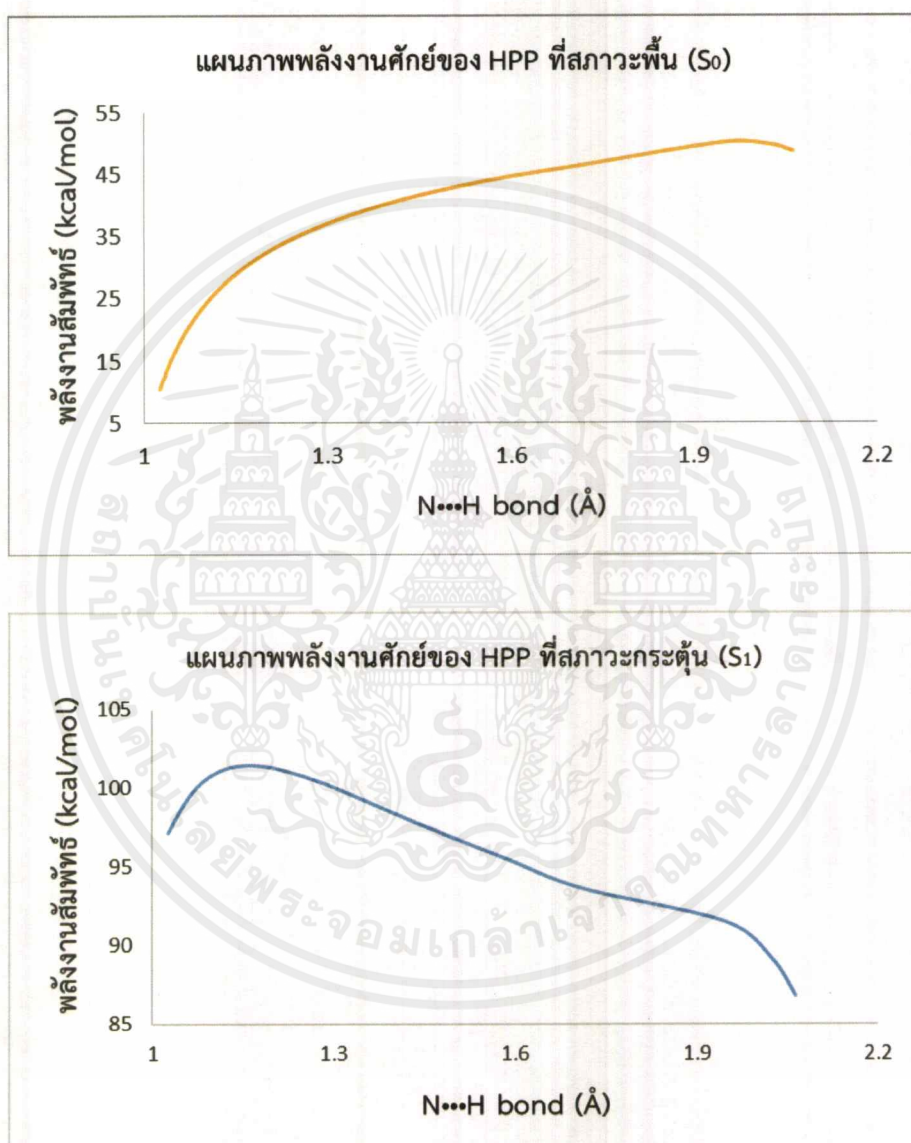
พิจารณาผลต่างของระดับพลังงานของ HPP TBPP MPP TFMPP TCMPP CNPP และ PhPP ตามลำดับ โดยมีค่าผลต่างของระดับพลังงาน (E_{gap}) เท่ากับ 0.077 0.073 0.071 0.088 0.080 0.084 และ 0.061 a.u. ตามลำดับ สามารถเรียงระดับผลต่างของระดับพลังงานได้ดังนี้ TFMPP > CNPP > TCMPP > HPP > TBPP > MPP > PhPP โดยที่ PhPP มีระดับผลต่างของระดับพลังงานที่น้อยที่สุด และ TFMPP มีระดับผลต่างของระดับพลังงานที่มากที่สุด พบว่าอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มรับอิเล็กตรอนจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่มากกว่า และอนุพันธ์ที่เป็นกลุ่มให้อิเล็กตรอนจะมีค่าผลต่างของระดับพลังงานที่น้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ HPP ที่เป็นอนุพันธ์กลางที่ใช้เป็นตัวเปรียบเทียบ

4.5 พลังงานก่อกัมมันต์ที่สถานะพื้น (S_0) และสถานะกระตุ้น (S_1)

จากการจำลองสเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานและการคายพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ของ 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีนและอนุพันธ์ที่สถานะพื้น (S_0) และที่สถานะกระตุ้น (S_1) เพื่อเปรียบเทียบและพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy หรือ E_a) ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT โดยทำการศึกษาทั้งหมด 7 โครงสร้าง คือ HPP MPP TBPP PhPP TCMPP CNPP และ TFMPP โดยแบ่งการศึกษาของหมู่อนุพันธ์เป็น 2 กลุ่มคือ หมู่ให้อิเล็กตรอน ได้แก่ MPP TBPP และ PhPP และหมู่รับอิเล็กตรอน ได้แก่ TCMPP TFMPP และ CNPP โดยทำการเปรียบเทียบกับตัวกลาง คือ 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีนหรือที่เป็นไฮโดรเจน (HPP)

4.5.1 2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน หรือ HPP

2-(ไพราโซลิล)ไพรีดีน เป็นตัวหลักที่ยังไม่ได้เติมหมู่ให้อิเล็กตรอนหรือรับอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง R โดยใช้เป็นตัวเปรียบเทียบกับหมู่อนุพันธ์ที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนและตัวรับอิเล็กตรอน เพื่อศึกษาถึงหมู่อนุพันธ์ที่อาจมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ESPT พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ที่สภาวะพื้น (S_0) เท่ากับ 39.62 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 4.09 kcal/mol



รูปที่ 4.34 แผนภาพพลังงานศักย์ของ HPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

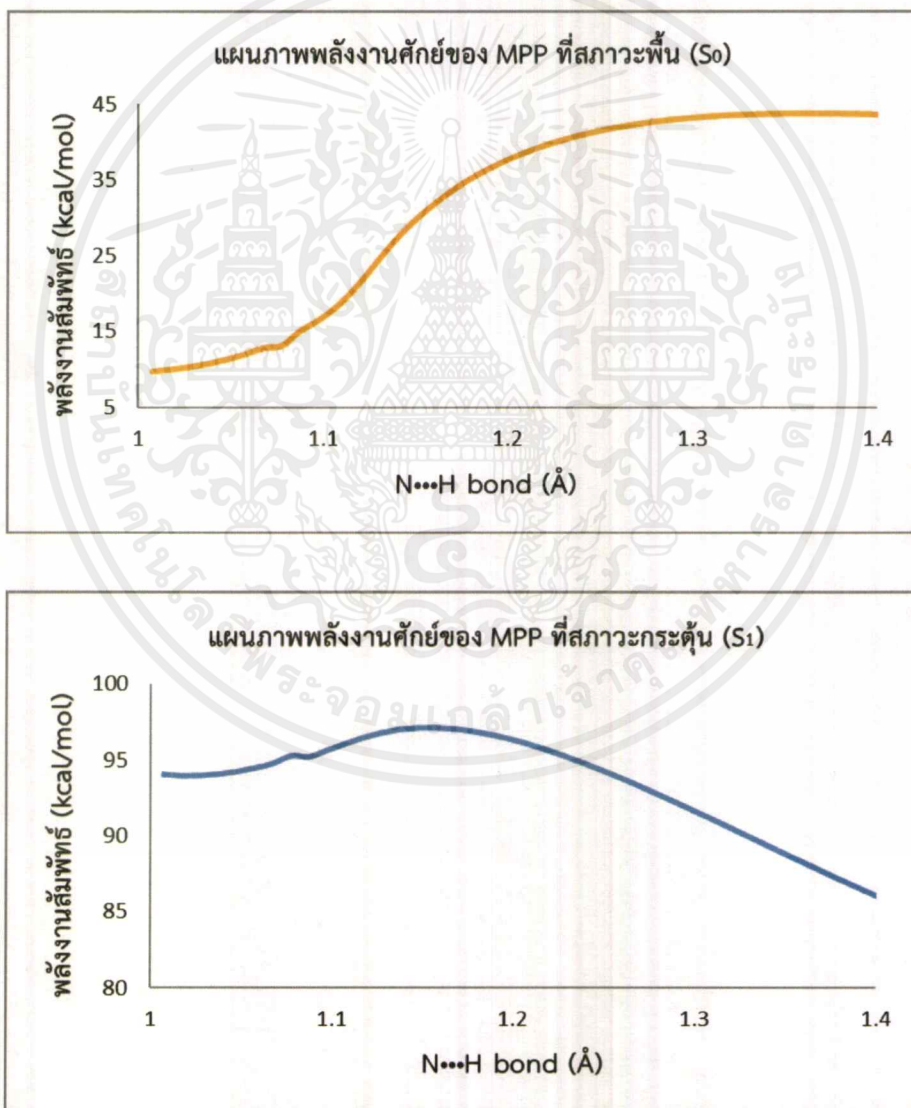
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5.2 อิทธิพลของหมู่ให้อิเล็กตรอน

จากอนุพันธ์ในกลุ่มนี้ คืออนุพันธ์ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน MPP ($-\text{CH}_3$), TBPP ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), PhPP ($-\text{C}_6\text{H}_5$) และเปรียบเทียบความสามารถของตัวให้โปรตอนที่สามารถมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ES IPT

4.5.2.1 MPP

จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ของ MPP แสดงดังรูปที่ 4.35 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ที่สถานะพื้น (S_0) เท่ากับ 33.97 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ที่สถานะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 3.07 kcal/mol (แสดงดังตารางที่ 4.19)

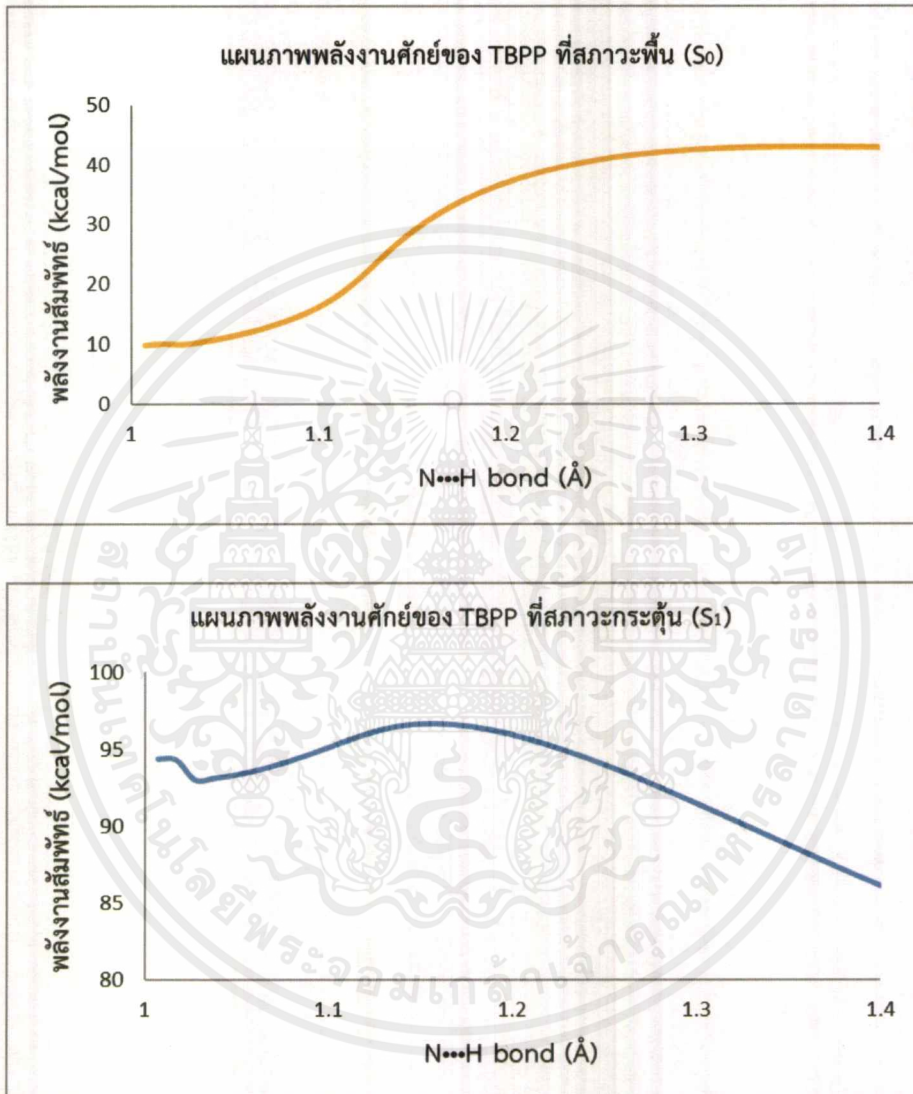


รูปที่ 4.35 แผนภาพพลังงานศักย์ของ MPP ที่สถานะพื้น (S_0) และที่สถานะกระตุ้น (S_1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5.2.2 TBPP

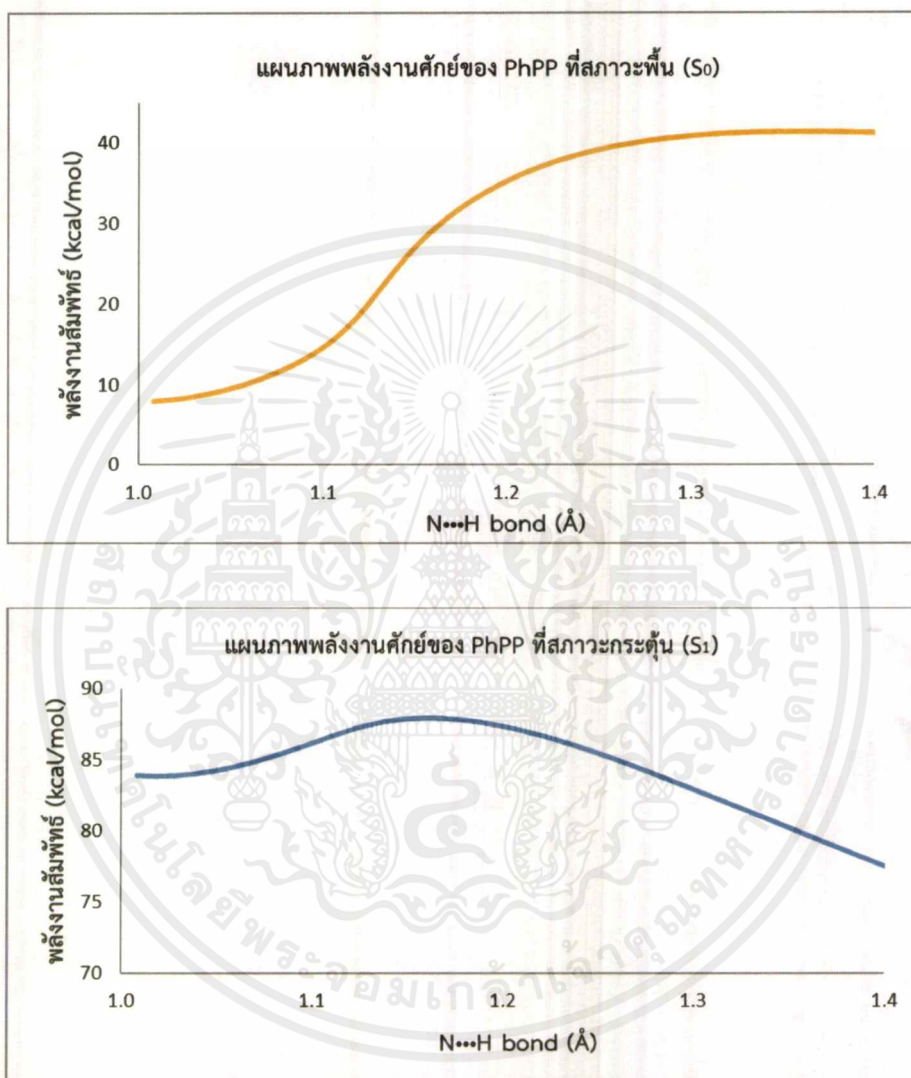
จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ของ TBPP แสดงดังรูปที่ 4.36 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ สภาวะพื้น (S_0) เท่ากับ 33.12 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 3.68 kcal/mol (แสดงดังตารางที่ 4.19)



รูปที่ 4.36 แผนภาพพลังงานศักย์ของ TBPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

4.5.2.3 PhPP

จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ES IPT ของ PhPP แสดงดังรูปที่ 4.37 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ที่สถานะพื้น (S_0) เท่ากับ 33.39 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์สถานะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 3.99 kcal/mol (แสดงดังตารางที่ 4.19)



รูปที่ 4.37 แผนภาพพลังงานศักย์ของ PhPP ที่สถานะพื้น (S_0) และที่สถานะกระตุ้น (S_1)

ตารางที่ 4.19 ตารางระดับพลังงานก่อกัมมันต์ของอนุพันธ์ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน ในสถานะพื้น (S_0) และที่สถานะกระตุ้น (S_1)

อนุพันธ์	สถานะพื้น (S_0) (kcal/mol)	สถานะกระตุ้น (S_1) (kcal/mol)
MPP	33.97	3.07
TBPP	33.12	3.68
PhPP	33.39	3.99

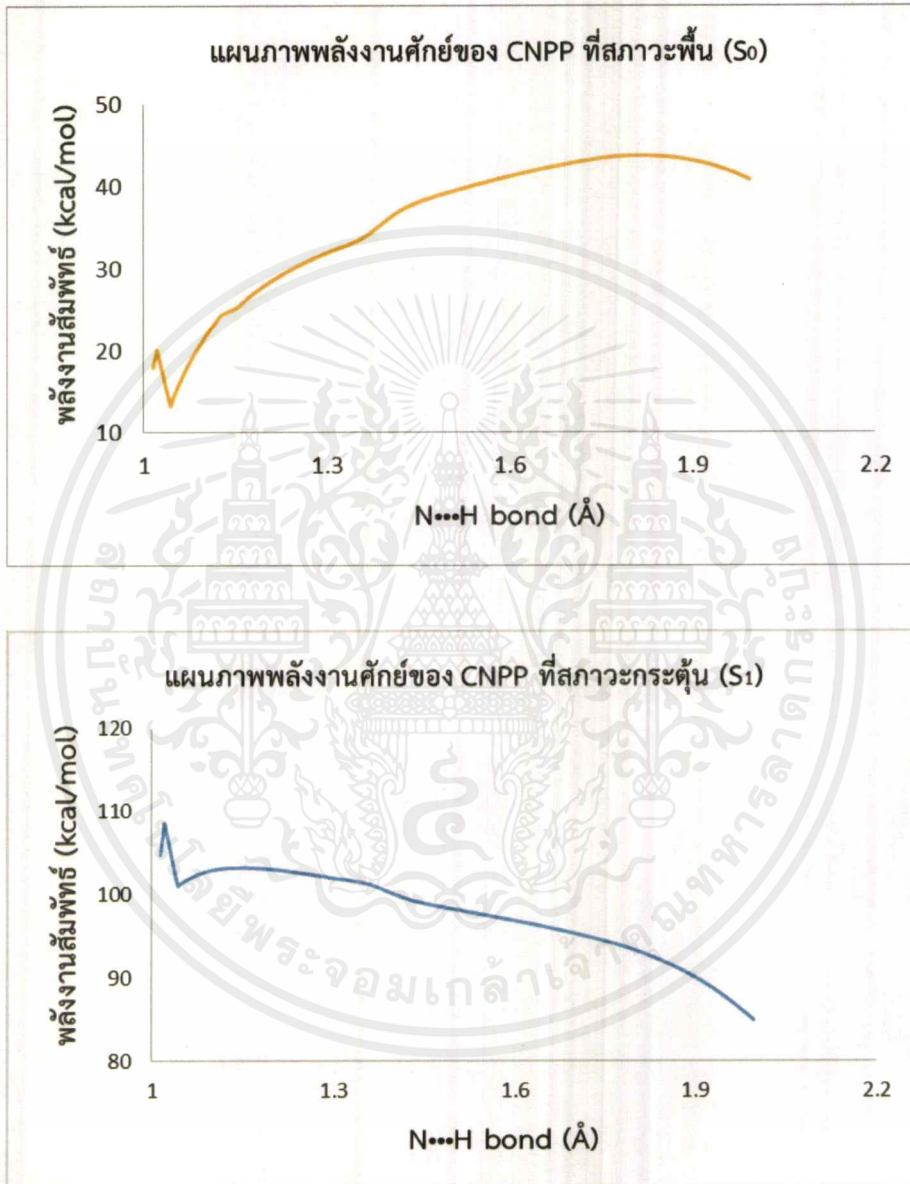
จากผลการคำนวณของอนุพันธ์กลุ่มนี้ MPP TBPP และ PhPP ที่มีระดับพลังงานก่อกัมมันต์ที่สถานะพื้น (S_0) เท่ากับ 33.97 33.12 33.39 kcal/mol และที่สถานะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 3.07 3.68 3.99 kcal/mol สำหรับ MPP TBPP และ PhPP ตามลำดับ (แสดงดังตารางที่ 4.19) ซึ่งหมายความว่าอนุพันธ์ทั้ง 3 โครงสร้าง สามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากมีระดับพลังงานก่อกัมมันต์ที่สถานะกระตุ้น (S_1) มีค่าน้อยมาก (น้อยกว่า 5 kcal/mol) และสามารถเรียงระดับพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ที่สถานะกระตุ้น (S_1) จากมากไปน้อยได้ดังนี้ PhPP > TBPP > MPP พบว่า PhPP เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะสามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT ทำให้สามารถเปลี่ยนจากโครงสร้างนอร์มัลไปเป็นโครงสร้างเทาโทเมอร์ได้ยากที่สุดในหมู่ให้อิเล็กตรอน เนื่องจากมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่สถานะกระตุ้น (S_1) มากที่สุดสำหรับอนุพันธ์ในกลุ่มนี้ และเมื่อพิจารณา MPP พบว่ามีค่าพลังงานก่อกัมมันต์น้อยที่สุดแสดงให้เห็นว่า MPP เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะสามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT (ทำให้สามารถเปลี่ยนจากโครงสร้างนอร์มัลไปเป็นโครงสร้างเทาโทเมอร์)ได้ง่ายสุด แล้วผลของหมู่ให้อิเล็กตรอนผ่าน σ -bond และการผลักดันของการที่มีอิเล็กตรอนในระบบ π -conjugation ของฝั่งตัวให้โปรตอนจะมีศักยภาพมากขึ้นซึ่งส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของโปรตอนไปยังตัวรับโปรตอนได้ดี สอดคล้องกับพารามิเตอร์เชิงโครงสร้างที่ได้กล่าวมาแล้ว

4.5.3 อิทธิพลของหมู่รับอิเล็กตรอน

จากอนุพันธ์ในกลุ่มนี้ คือหมู่อนุพันธ์ที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน CNPP (-CN), TCMPP (-CCl₃), TFMPP (-CF₃) และเปรียบเทียบความสามารถของตัวรับอิเล็กตรอนที่อาจมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ES IPT เพื่อนำไปวิเคราะห์กับอนุพันธ์ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน ซึ่งจะช่วยให้ทราบได้ว่าอนุพันธ์กลุ่มใดมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ดีกว่า

4.5.3.1 CNPP

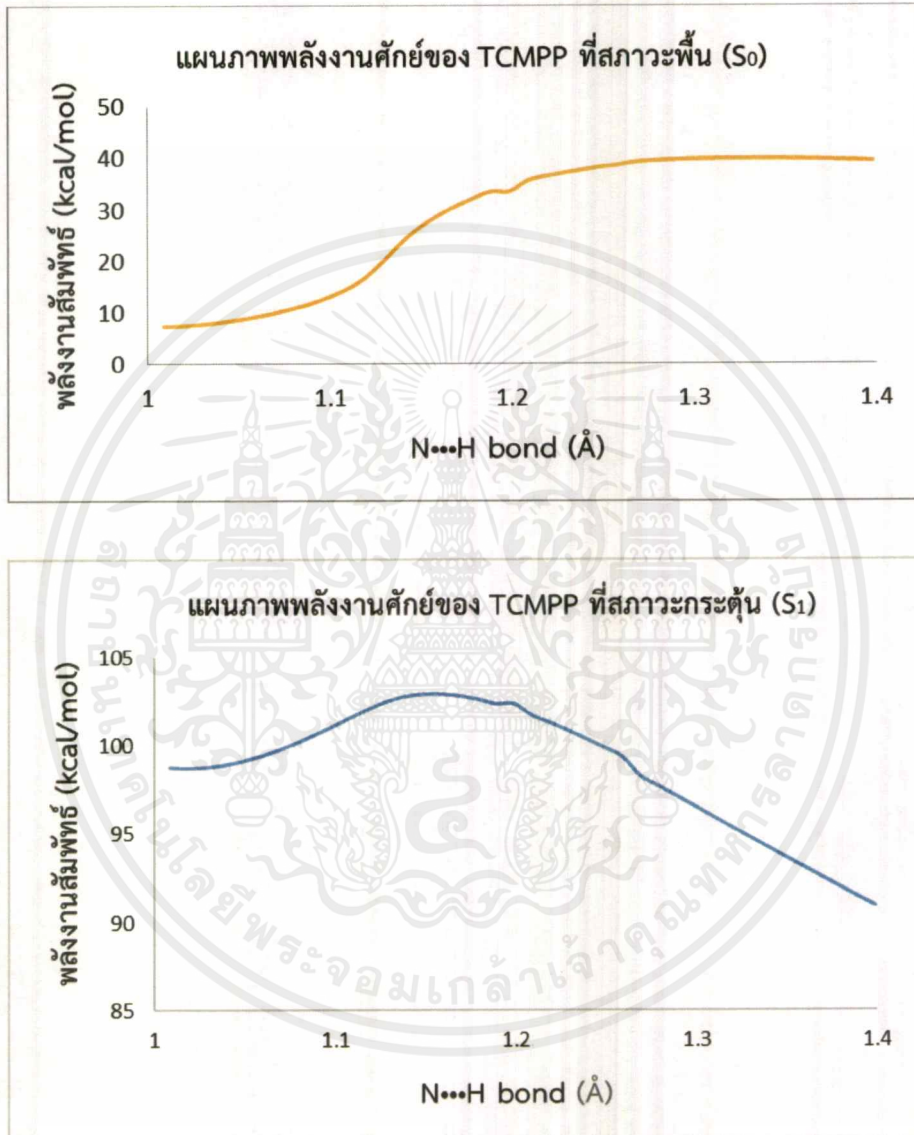
จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ของ CNPP แสดงดังรูปที่ 4.38 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะพื้น (S_0) เท่ากับ 30.38 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 7.42 kcal/mol (แสดงดังตารางที่ 4.20)



รูปที่ 4.38 แผนภาพพลังงานศักย์ของ CNPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

4.5.3.2 TCMPP

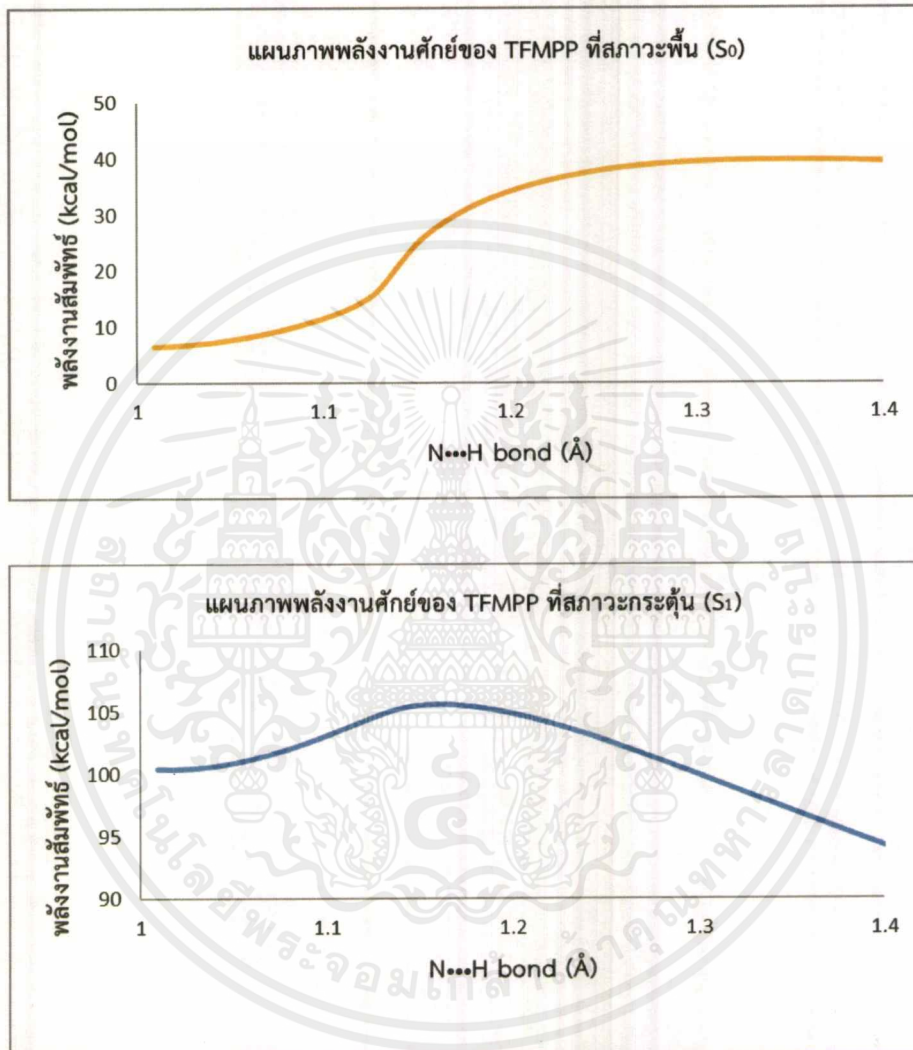
จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ESPT ของ TCMPP แสดงดังรูปที่ 4.39 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะพื้น (S_0) เท่ากับ 32.53 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 4.15 kcal/mol (แสดงดังตารางที่ 4.20)



รูปที่ 4.39 แผนภาพพลังงานศักย์ของ TCMPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

4.5.3.3 TFMPP

จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ESIPT ของ TFMPP แสดงดังรูปที่ 4.40 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะพื้น (S_0) เท่ากับ 33.27 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 5.12 kcal/mol (แสดงดังตารางที่ 4.20)



รูปที่ 4.40 แผนภาพพลังงานศักย์ของ TFMPP ที่สภาวะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

ตารางที่ 4.20 ตารางระดับพลังงานก่อกัมมันต์ของอนุพันธ์ที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน ในสถานะพื้น (S_0) และที่สภาวะกระตุ้น (S_1)

อนุพันธ์	สถานะพื้น (S_0) (kcal/mol)	สภาวะกระตุ้น (S_1) (kcal/mol)
CNPP	30.38	7.42
TCMPP	32.53	4.15
TFMPP	33.27	5.12

จากผลการคำนวณของอนุพันธ์กลุ่มนี้ CNPP TCMPP และ TFMPP ที่มีระดับพลังงานก่อกัมมันต์ที่สถานะพื้น (S_0) เท่ากับ 30.38 32.53 33.27 kcal/mol และที่สภาวะกระตุ้น (S_1) เท่ากับ 7.42 4.15 5.12 kcal/mol สำหรับ CNPP TCMPP และ TFMPP ตามลำดับ (แสดงดังตารางที่ 4.20) โดยสามารถเรียงระดับพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) จากมากไปน้อยได้ดังนี้ TCMPP > TFMPP > CNPP พบว่า CNPP เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะสามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT (ทำให้สามารถเปลี่ยนจากโครงสร้างนอร์มัลไปเป็นโครงสร้างเทโทเมอร์) ได้ยากที่สุดในหมู่รับอิเล็กตรอน เนื่องจากมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) มากที่สุดสำหรับอนุพันธ์ในกลุ่มนี้ และเมื่อพิจารณา TCMPP พบว่ามีค่าพลังงานก่อกัมมันต์น้อยที่สุดแสดงให้เห็นว่า TCMPP เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะสามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT ทำให้สามารถเปลี่ยนจากโครงสร้างนอร์มัลไปเป็นโครงสร้างเทโทเมอร์ได้ง่ายที่สุด ส่งผลมาจากความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของหมู่ดึงทำให้เข้าไปแย่งชิงอิเล็กตรอนในระบบ π -conjugation ส่งผลทำให้มีการเคลื่อนที่ไปของโปรตอนไปยังตัวรับโปรตอนได้น้อยลง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นของ 2-(ไพราโซลิล)ไพริดีนและอนุพันธ์ (HPP MPP TBPP PhPP TCMPP TFMPP และ CNPP) โดยเริ่มจากโครงสร้างนอร์มัลไปยังโครงสร้างเทโทเมอร์ โดยใช้ระเบียบวิธีฟังก์ชันความหนาแน่นในการคำนวณทางเคมีควอนตัมสมัยใหม่คือ TD-B3LYP/TZVP จากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดทั้งสภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้นตามลำดับ

จากการศึกษาพบว่าเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบการคายพลังงาน ความยาวคลื่นและความเข้มแสง (Intensity) พบว่าอนุพันธ์ทั้ง 7 โครงสร้างสามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้เนื่องจากสมบัติทางโครงสร้างทั้งความยาวพันธะ มุมพันธะและมุมไดฮีดรัล สอดคล้องสัมพันธ์กันทำให้สามารถอธิบายเชิงโครงสร้างและอิทธิพลที่อาจจะส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ES IPT คือ ความยาวของพันธะไฮโดรเจนสั้นอาจจะผลทำให้เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ง่ายขึ้น เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนสั้นหรือตัวให้โปรตอนมีความสามารถในการแตกตัวง่ายต่อการที่อะตอมไฮโดรเจนจะหลุดจากฝั่งตัวให้โปรตอนมายังตัวรับโปรตอน ซึ่งสอดคล้องไปทางเดียวกันกับมุม NHN เพื่อสามารถทำให้ไฮโดรเจนสามารถเกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายมากขึ้น โครงสร้างหลักมีความแบนราบสอดคล้องกับมุม NCCN และมุม CCNH เพื่อเอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยา ES IPT และเมื่อพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะกระตุ้น (S_1) พบว่าในกลุ่มอนุพันธ์ที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอน MPP เกิดได้ง่ายที่สุด และในกลุ่มอนุพันธ์ที่มีหมู่รับอิเล็กตรอน TCMPP เกิดได้ง่ายที่สุด ทำให้สามารถเรียงพลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) ทั้ง 2 กลุ่มอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ $MPP > TBPP > PhPP > TCMPP > TFMPP > CNPP$ จึงพบว่าการเติมหมู่ให้อิเล็กตรอน ช่วยให้พลังงานก่อกัมมันต์ที่สภาวะกระตุ้น (S_1) ลดต่ำลงทำให้โครงสร้างนอร์มัลเปลี่ยนรูปเป็นโครงสร้างเทโทเมอร์ได้สมบูรณ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

สามารถนำองค์ความรู้พื้นฐานที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีเชิงลึกระดับโมเลกุลไปใช้ในการออกแบบและพัฒนาเป็นสารเรืองแสงชนิดใหม่เพื่อใช้ในอุปกรณ์ตรวจวัดเรืองแสง (Sensor) ทำให้เข้าใจกลไกของปฏิกิริยาและสามารถใช้บอกกลไกการเกิดปฏิกิริยาของระบบนี้และระบบใกล้เคียงได้อย่างถูกต้องและน่าเชื่อถือบนพื้นฐานเคมีควอนตัมสมัยใหม่

เอกสารอ้างอิง

- [1] สุชาติดา จันทรพรหมมา. สารฟลูออเรสเซนซ์สถานะของแข็งชนิดใหม่ในระบบ Push-Pull π -conjugated system for Solid State. [ออนไลน์] แหล่งข้อมูล : <http://www.kb.psu.ac.th/psukb/bitstream> สืบค้นวันที่ 13 มกราคม 2563.
- [2] Ruangchai Tarsang, Siriporn Jungstittiwong, VisitVao-soongnern. 2016. "Computational calculations of substitution pattern effects on the optical properties of benzobis(thiadiazole) derivatives as near-infrared-emitting organic compounds". *Comput. Theor. Chem.* 1098 : 31-40.
- [3] Michael Eck. Jablonski diagram. [ออนไลน์] แหล่งข้อมูล : <http://www.researchgate.net/figure/Jablonski-diagram-explaining-the-occurrence-of-fluorescence.com> สืบค้นเมื่อวันที่ 10 มกราคม 2563.
- [4] Ramesh Ramakrishnan. Chemical structures of four common fluorophore. [ออนไลน์] แหล่งข้อมูล : <http://www.researchgate.net/figure/Chemical-structures-of-four-common-fluorophore-classes-A-D-and-two-common-indirect> สืบค้นเมื่อวันที่ 10 มกราคม 2563.
- [5] Hellen Ishikawa-Ankerhold. Stokes shift and This diagram shows typical absorption/ excitation and emission spectra. [ออนไลน์] แหล่งข้อมูล : <http://www.researchgate.net/figure/Stokes-shift-diagram-shows-typical-absorption-excitation-and-emission-spectra.com> สืบค้นวันที่ 13 มกราคม 2563.
- [6] Volha Vetokhina, Dr. Krzysztof Dobek, Michał Kijak, Izabela Kamińska, Keven Muller, Prof. Werner Thiel, Prof. Jacek Waluk, Prof. Jerzy Herbich, 2012. "Three modes of proton transfer in one chromophore: photoinduced tautomerization in 2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridines, their dimers and alcohol complexes". *ChemPhysChem.* 13(16) : 3661.
- [7] Yutai Qi, Zhe Tang, Hongbin Zhan, Yi Wang, Yanliang Zhao, Xu Fei, Jing Tian, Ling Yu, 2020. "A new interpretation of the ESIPT mechanism of 2-(benzimidazol-2-yl)-3-hydroxychromone derivatives". *Spectrochim. Acta A.* 224 : 117359.
- [8] Xiaoman Peng, Xuan Liu, Shuangqing Wang, Xudong Guo, Manling Yan, Jiao Xie, Guoqiang Yang. 2019. "Temperature-Sensitive Triarylboron Compounds Based on Naphthalene Substituents". *Spectrochim. Acta A* : 117648

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [9] Tsung-Yi Lin, Kuo-Chun Tang, Shen-Han Yang, Jiun-Yi Shen, Yi-Ming Cheng, Hsiao-An Pan, Yun Chi, Pi-Tai Chou 2012. “The Empirical Correlation between Hydrogen Bonding Strength and Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-Pyridyl Pyrazoles”. *J. Phys. Chem. A* 116 : 4438.
- [10] Leandro Mena, Mariano Vera, Maria Teresa Baumgartner and Liliana Jimenez. 2019. “ Adiabatic deprotonation as an important competing pathway to ESIPT in photoacidic 2-phenylphenols ”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 : 12231.





ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

โครงการพิเศษเรื่องนี้ได้ถูกนำไปเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ PACCON 2020 ระหว่างวันที่ 13-14 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2563 ณ อิมแพ็ค ฟอรั่ม เมืองทองธานี กรุงเทพฯ โดยงานนี้จะเปิดโอกาสให้นักวิจัย นักวิชาการและนักศึกษาได้นำเสนอผลงานทางวิชาการ และมีการแลกเปลี่ยนความคิดเห็นเพื่อไปนำพัฒนาผลงานวิจัยให้เกิดความก้าวหน้าทางวิชาการและเทคโนโลยี

บทคัดย่อ



COMMITTEE FOR CATALYSIS, SOLID-STATE CHEMISTRY AND POLYMER
November 11-14, 2021 | SHERATON SUKHUMVITRAI BANGKOK, THAILAND



Theoretical insights into photoinduced intramolecular proton transfer reaction of 2-(1*H*-pyrazol-5-yl)pyridine and its derivatives

Wilasinee Burinwatana¹, Wisarut Wonghajak¹, Rathawat Daengngern^{1,2,*}

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

² 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: A detailed information both static and dynamics simulations driven by excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process of 2-(1*H*-pyrazol-5-yl)pyridine and its derivatives for use as fluorescence probes will be investigated systematically by TD-B3LYP/TZVP level of theory. We focus on the photophysical properties from the modification of the structure of studied systems with different substituents on proton donor and acceptor moieties as well as role played by solvent effect upon photoexcitation will be clarified. Our goals for research are to obtain a fundamental understanding of the ESIPT and possible occurrence of twisted internal conversion at the molecular level for use in controllable fluorescent probes and luminescent materials. Therefore, the obtained information from the studied systems might provide clarifying pictures for molecular design of fluorescent materials and applications.

Keywords: Excited-state intramolecular proton transfer, TD-DFT, fluorescent probe, luminescent materials

Theoretical insights into photoinduced intramolecular proton transfer reaction of 2-(pyrazolyl)pyridine and its derivatives.

Wilasinee Burinwatana¹, Wisarut Wonghajak¹, Rathawat Daengngern^{1,2,*}

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

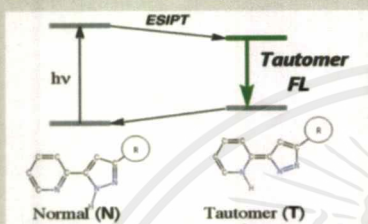
² Integrated Applied Chemistry Research unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

* Corresponding Author Email: rathawat.da@kmitl.ac.th



Abstract

Fluorescence based molecules exhibiting excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) can be used to obtain a variety of light emission spectra. Photochromism arising from the ESIPT reaction causes reversible color changes or dual fluorescence which is employed in many applications such as fluorescent dyes, fluorescent tubes or light-emitting diodes (LEDs) and fluorescent pH sensors. Detailed information for both static and dynamics simulations driven by ESIPT of 2-(pyrazolyl)pyridine and its derivatives for use as fluorescence probes was investigated systematically by TD-B3LYP/TZVP level of theory. We focus on the photophysical properties from the modification of the structure with different electron withdrawing substituents on proton donor moiety (Pyrazolyl group). Our goals for this research are to obtain a fundamental understanding of the ESIPT and role played by substituents at the molecular level for use in controllable fluorescent probes and luminescent materials. Therefore, the obtained information from the studied systems can provide a molecular design and controllable colors of fluorescent materials and applications.



Scheme 1. Schematic diagram of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT).

Computational details

1. Ground-state optimization computed by B3LYP/TZVP level of theory.
2. UV/Visible absorption computed by TD-B3LYP/TZVP level of theory.
3. Excited-state optimization at S_1 .

> All calculations were performed in the gas phase with Gaussian 09W program

Method



Results

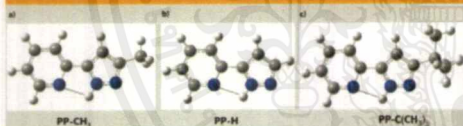


Figure 1. Optimized geometry of 2-(pyrazolyl)pyridine computed at B3LYP level. a) PP-H, b) PP-CH₃ and c) PP-C(CH₃)₃.

Table 1. Interested distances, intramolecular/intermolecular hydrogen bonds (Å) bond angle (°) and dihedral (Å) computed by B3LYP/TZVP level of theory.

	Bond length (Å)			Bond angle (deg)	
	H...N	N-H	C-X	NHN	CNH
PP-CH ₃	2.1115	1.0212	1.4780	103.0193	119.0440
PP-H	2.1872	1.0174	1.0773	100.5470	120.5885
PP-C(CH ₃) ₃	2.1120	1.0210	1.5006	102.9618	119.1285

	Dihedral angle (deg.)	
	NCCN	C CNH
PP-CH ₃	-0.0057	-0.0015
PP-H	-0.0508	-0.0019
PP-C(CH ₃) ₃	-0.0054	0.0000

*When x is CH₃, H and C(CH₃)₃.

Results

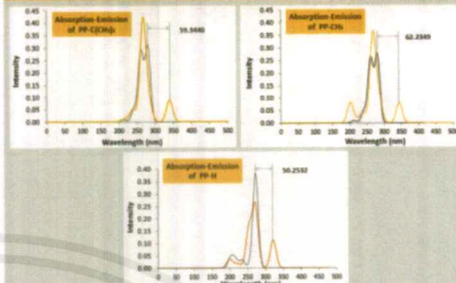


Figure 2. Simulated absorption-emission of PP and its derivatives.

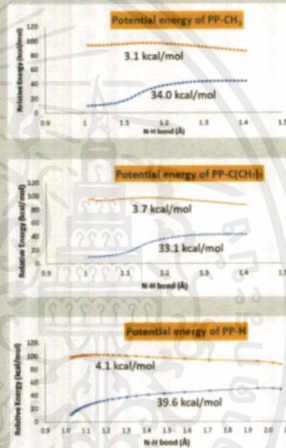


Figure 3. Ground state (S_0) and excited state (S_1) potential energy curves (kcal/mol).

Conclusions

- The geometries of 2-(pyrazolyl)pyridine and its derivatives were optimized by B3LYP/TZVP level of theory.
- There is one possible mechanism of ESIPT process is called single proton transfer.
- The potential energy curves of the excited state can elucidate the mechanism of the ESIPT which is in order of increasing capability of deprotonation ($\text{CH}_3 < \text{C}(\text{CH}_3)_3 < \text{H}$)

Acknowledgements

We thank the Department of Chemistry, Faculty of Science, KMITL for financial support.



References

1. Tang H Li, Xue-Chun Tang, Shun-Hua Tang, Jun-Ji Shen, Yi-Ming Cheng, Xue-Du Chen, Yan-Chi, Pi-Fa Chen, A. 2012, "The Binding Constant between Hydrogen Bonding Strength and Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-Pyridylpyridine", *J. Phys. Chem. C* 116: 4438-4444.
2. Vello Venkatesh, Dr. Anupam Datta, Mohit Kishor, Isabella Ramakrishna, Karen Muller, Prof. Werner K. Thiel, Prof. Sanku Mukherjee, Prof. Arup Mukherjee, 2013, "Three modes of proton transfer in one chemosensor photoinduced tautomerization in 2-(2H-pyrazol-5-yl)pyridine, their dimers and dimer complexes", *Chemphyschem* 14(10): 2665-2671.
3. Rungthai Teerapong, Siriporn Angphutthong, Vuthisee-nungern. 2016, "Computational calculations of substitution pattern effects on the optical properties of benzoxazole(benzoxazole) derivatives as near-infrared emitting organic compounds", *Computational and Theoretical Chemistry* 2089: 21-46.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้