

การศึกษาทฤษฎีการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะ  
กระตุ้นของเบนโซควิโนลีนและอนุพันธ์เพื่อใช้เป็น  
อุปกรณ์ตรวจวัดเรืองแสง

A THEORETICAL STUDY OF EXCITED-STATE  
INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER OF BENZO-  
QUINOLINE AND ITS DERIVATIVES AS A  
FLUORESCENCE SENSOR DEVICE

นทวรรณ ฉิมอ่อง  
ปดิพัทธ์ จูไหล

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A THEORETICAL STUDY OF EXCITED-STATE  
INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER OF BENZO-  
QUINOLINE AND ITS DERIVATIVES AS A  
FLUORESCENCE SENSOR DEVICE



NATAWAN CHIMONG  
PADIPHAT JULAI

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 2018

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การศึกษาทฤษฎีการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้นของเบนโซควิโนลีนและอนุพันธ์เพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดเรืองแสง

A THEORETICAL STUDY OF EXCITED-STATE INTRA-MOLECULAR PROTON TRANSFER OF BENZOQUINOLINE AND ITS DERIVATIVES AS A FLUORESCENCE SENSOR DEVICE

ชื่อนักศึกษา

นางสาวนทวรรณ ฉิมอ่อง รหัสนักศึกษา 58050486

นายปดิพัทธ์ จูไหล รหัสนักศึกษา 58050496

ปริญญา

วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2561

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.รฐววรรณ แดงเงิน

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2561

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.การุณย์ สาดอ่อน ประธานกรรมการ	การุณย์ สาดอ่อน
ดร.พัชรภรณ์ วีระชนะศักดิ์ กรรมการ	พัชรภรณ์
ดร.รฐววรรณ แดงเงิน กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	รฐววรรณ

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาทฤษฎีการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้นของเบนโซควิโนลีนและอนุพันธ์เพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดเรืองแสง
ชื่อนักศึกษา	นางสาวนทวรรณ ฉิมอ่อง รหัสนักศึกษา 58050486 นายปดิพัทธ์ จูไหล รหัสนักศึกษา 58050496
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.รฐวรรัตน์ แดงเงิน

### บทคัดย่อ

โมเลกุลเรืองแสงจากการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) สามารถใช้รวบรวมสเปกตรัมการคายแสงที่มีความหลากหลายสีได้ การเกิดขึ้นของโฟโตโครมิกจากปฏิกิริยา ESIPT ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีที่สามารถย้อนกลับไปมาหรือการเรืองแสงคู่ซึ่งถูกนำมาใช้งานอย่างหลากหลายเช่น เลนส์โฟโตโครมิก วัสดุโฟโตสวิตซิ่ง อุปกรณ์เก็บข้อมูลด้วยแสงและไบโอเซ็นเซอร์ ในระบบที่อำนวยความสะดวกในการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลจำเป็นต้องมีหมู่ให้โปรตอน และ หมู่รับโปรตอน และ ความเป็นกรดของโมเลกุลที่มากพอที่จะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ผ่านพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่างสองหมู่ฟังก์ชัน ในงานนี้เราได้ทำการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) ของโมเลกุลเบนโซควิโนลีนและอนุพันธ์ โดยการปรับแต่งโครงสร้างของเบนโซควิโนลีนและอนุพันธ์ โดยการเปลี่ยนหมู่ R ในบริเวณหมู่ให้โปรตอนในการตรวจสอบความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนและพลังงานกระตุ้นในสภาวะกระตุ้น ซึ่งเป็นเรื่องยากที่จะได้รับการทดลอง โดยผลของการทดสอบแสดงให้เห็นพลังงานศักย์ที่เกิดขึ้นของสภาวะกระตุ้นซึ่งสามารถอธิบายกลไกของ ESIPT ได้ โดยเรียงลำดับจากความสามารถในการแตกตัวให้โปรตอนคือ  $-NH_2 < -CH_3 < -OH$  ยิ่งไปกว่านั้นยังมีการสำรวจและอภิปรายเกี่ยวกับสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติเชิงแสงของระบบเหล่านี้อย่างละเอียดอีกด้วย

**คำสำคัญ** การถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น เบนโซควิโนลีน ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น อุปกรณ์ตรวจวัดเรืองแสง

<b>Title</b>	A THEORETICAL STUDY OF EXCITED-STATE INTRA-MOLECULAR PROTON TRANSFER OF BENZOQUINOLINE AND ITS DERIVATIVES AS A FLUORESCENCE SENSOR DEVICE
<b>Students</b>	Miss Natawan Chimong Student ID 58050486 Mr. Padiphat Julai Student ID 58050496
<b>Degree</b>	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
<b>Department</b>	Chemistry
<b>Faculty</b>	Science
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
<b>Academic Year</b>	2018
<b>Advisor</b>	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 change or dual fluorescence which is employed in many applications such as photochromic lenses, photo-switching materials, optical data storage, and biological sensors. A system which facilitates the intramolecular proton transfer is necessary to have a proton donor and acceptor and photoacidity enough to trigger the ESIPT reaction through an intrinsic intramolecular hydrogen bond between two moieties. In this work, we perform density functional theory (DFT) calculations of benzoquinoline and its derivatives. The structural modification of benzoquinoline and its derivatives is made by changing the R group on the proton donor to explore the hydrogen bonding strength and activation energy in the excited state which is difficult to obtain from the experiments. Our results show that the potential energy curves of the excited state can elucidate the mechanism of ESIPT which is in order of increasing capability of deprotonation  $-NH_2 > -CH_3 > -OH$ .

In addition, the structural, electronic and photophysical properties of these systems will be explored and discussed in details.

**Keywords:** Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT), Benzoquinoline, Density functional theory (DFT), Fluorescence sensor



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

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

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

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้ข้าพเจ้าสำเร็จการศึกษา

ขอขอบพระคุณสถาบันศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ หรือ เนคเทค โดยให้การสนับสนุนจากทรัพยากรการคำนวณจากภาคีโครงสร้างพื้นฐานระดับชาติด้าน e-Science URL : <http://www.e-science.in.th> เพื่อทำให้งานโครงการพิเศษเล่มนี้เสร็จสมบูรณ์

สุดท้ายนี้ หากมีความผิดพลาดประการใด ผู้เขียนขออภัยเป็นอย่างสูง และผู้เขียนหวังว่าโครงการพิเศษเล่มนี้คงมีประโยชน์บ้าง ไม่น่าก็น้อยสำหรับผู้สนใจ

นทวรรณ ฉิมอ่อง  
ปติพัทธ์ จูไหล

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ข
กิตติกรรมประกาศ .....	ง
สารบัญ .....	จ
สารบัญตาราง .....	ฉ
สารบัญรูป .....	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย .....	3
1.4 ประโยชน์ของโครงการวิจัย .....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	<b>4</b>
2.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา .....	4
2.1.1 Luminescence .....	4
2.1.1.1 Chemiluminescence .....	4
2.1.1.2 Photoluminescence .....	4
2.1.2 ตัวรับรู้ หรือ เซ็นเซอร์ (Sensor) .....	4
2.1.2.1 ชนิดของตัวรับรู้ หรือ เซ็นเซอร์ (Sensor) .....	5
2.1.3 Fluorescence sensor .....	5
2.1.3.1 การออกแบบโครงสร้างของฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ .....	6
2.1.3.1.1 ฟลูออโรฟออร์ (Fluorophore) .....	6
2.1.3.1.2 ไอโอโนฟออร์ (Ionophore) .....	6
2.1.4 การประยุกต์ใช้งาน Fluorescence sensor .....	7
2.1.5 หลักการทำงานของ Fluorescence sensor .....	7
2.1.6 Jablonski Diagram .....	8
2.1.7 เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น .....	9
2.1.8 Stokes shift .....	10
2.1.9 Fluorescence Quantum yield .....	11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
2.1.10 Benzoquinoline .....	12
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	12
<b>บทที่ 3</b> วิธีการดำเนินงานวิจัย .....	<b>14</b>
<b>บทที่ 4</b> ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....	<b>18</b>
4.1 โครงสร้างที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) และสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	18
4.1.1 ความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล .....	20
4.1.1.1 ผลของความยาวพันธะ .....	20
4.1.1.1.1 ผลของความยาวพันธะของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) .....	20
4.1.1.1.2 ผลของความยาวพันธะของโครงสร้างโครงสร้าง ทัวโทเมอ (Tautomer form) .....	22
4.1.1.2 ผลของมุมพันธะ .....	23
4.1.1.2.1 ผลของมุมพันธะของโครงสร้างนอร์มอล (Normal form) .....	23
4.1.1.2.2 ผลของมุมพันธะของโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) .....	25
4.1.1.3 ผลของมุมไดฮีดรัล .....	26
4.1.1.3.1 ผลของมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างนอร์มอล (Normal form) .....	27
4.1.1.3.2 ผลของมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) .....	28
4.2 สเปกตรัมของการดูดกลืนและการคายแสง (Absorption and emission spectra) .....	31
4.2.1 สเปกตรัม UV/Vis ของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) .....	31
4.2.1.1 อนุพันธ์ MBQ .....	31
4.2.1.2 อนุพันธ์ HBQ .....	32
4.2.1.3 อนุพันธ์ ABQ .....	33
4.2.1.4 อนุพันธ์ MABQ .....	34
4.2.1.5 อนุพันธ์ BCABQ .....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

เรื่อง	หน้า
4.2.2 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) และ โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) .....	35
4.2.2.2 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ประกอบด้วยอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 ได้แก่ MBQ HBQ ABQ และอนุพันธ์ กลุ่มที่ 2 คือ ABQ MABQ BCABQ .....	36
4.2.1.2.1 อนุพันธ์ MBQ .....	36
4.2.1.2.2 อนุพันธ์ HBQ .....	36
4.2.1.2.3 อนุพันธ์ ABQ .....	37
4.2.1.2.4 อนุพันธ์ MABQ .....	38
4.2.1.2.5 อนุพันธ์ BCABQ .....	38
4.2.2.3 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ประกอบด้วยอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 ได้แก่ MBQ HBQ ABQ และอนุพันธ์ กลุ่มที่ 2 คือ ABQ MABQ BCABQ .....	42
4.2.1.3.1 อนุพันธ์ MBQ .....	42
4.2.1.3.2 อนุพันธ์ HBQ .....	43
4.2.1.3.3 อนุพันธ์ ABQ .....	43
4.2.1.3.4 อนุพันธ์ MABQ .....	44
4.2.1.3.5 อนุพันธ์ BCABQ .....	45
4.3 แผนภาพพลังงานศักย์ Calculated potential energy curve .....	48
4.3.1 อิทธิพลของหมู่ให้โปรตอนของ MBQ HBQ และ ABQ .....	49
4.3.1.1 อนุพันธ์ MBQ .....	49
4.3.1.2 อนุพันธ์ HBQ .....	50
4.3.1.3 อนุพันธ์ ABQ .....	51
4.3.2 อิทธิพลของหมู่แทนที่ของ ABQ MABQ และ BCABQ .....	54
4.3.2.1 อนุพันธ์ ABQ .....	54
4.3.2.2 อนุพันธ์ MABQ .....	55
4.3.2.3 อนุพันธ์ BCABQ .....	56
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>59</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	59
เอกสารอ้างอิง .....	60
ภาคผนวก .....	62
ภาคผนวก ก .....	63



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ข้อดีและข้อเสียของ Fluorescence sensor .....	6
4.1 ตารางสรุปความยาวพันธะของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างความยาวพันธะของสองสภาวะ ( $S_1-S_0$ ) .....	21
4.2 ตารางสรุปความยาวพันธะของโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างความยาวพันธะของสองสภาวะ ( $S_1-S_0$ ) .....	23
4.3 ตารางสรุปมุมพันธะของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะ กระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างมุมพันธะของสองสภาวะ ( $S_1-S_0$ ) .....	25
4.4 ตารางสรุปมุมพันธะของโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) .....	26
4.5 ตารางสรุปมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะ กระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างมุมไดฮีดรัลของสองสภาวะ ( $S_1-S_0$ ) .....	28
4.6 ตารางสรุปมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างมุมไดฮีดรัลของสองสภาวะ ( $S_1-S_0$ ) .....	29
4.7 ตารางสรุปการคำนวณการดูดกลืนพลังงานของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) .....	31
4.8 ตารางสรุปการคำนวณการคายพลังงานของโครงสร้างโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) .....	42
4.9 ตารางสรุปการคำนวณการคายพลังงานของโครงสร้างโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) .....	48
4.10 สรุประดับพลังงานก่อกัมมันต์ของอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 ในสภาวะพื้น ( $S_0$ ) และในสภาวะ กระตุ้น ( $S_1$ ) .....	53
4.11 ตารางสรุประดับพลังงานก่อกัมมันต์ของอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ในสภาวะพื้น ( $S_0$ ) และใน สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	58

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างโมเลกุล Benzoquinoline .....	2
1.2 โครงสร้างโมเลกุล Benzoquinoline .....	3
2.1 ชนิดของตัวรับรู้ หรือ เซ็นเซอร์ (Sensor) .....	5
2.2 ภาพ X-ray ก่อนการฉีด Fluorescence marker (ฝั่งซ้าย) ภาพ X-ray ก่อนการฉีด Fluorescence marker (ฝั่งซ้าย) .....	7
2.3 หลักการทำงานของ Fluorescence sensor .....	8
2.4 Jablonski diagram .....	9
2.5 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุล ที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) .....	10
2.6 ผลต่างของพลังงานระหว่างสภาวะพื้น ( $S_0$ ) และสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	11
2.7 โครงสร้างโมเลกุล Benzoquinoline .....	12
3.1 โปรแกรม GaussView5.0 .....	14
3.2 โปรแกรม Gaussian09 .....	14
4.1 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ ในสภาวะพื้น ( $S_0$ ) ได้แก่ (ก) MBQ (ข) HBQ (ค) ABQ (ง) MABQ และ (จ) BCABQ .....	18
4.2 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ฝั่งซ้าย และโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ฝั่งขวา ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) ได้แก่ (ก) MBQ (ข) HBQ (ค) ABQ (ง) MABQ และ (จ) BCABQ .....	19
4.3 แสดงตัวอย่างโมเลกุลที่ทำการวัดความยาวพันธะที่บริเวณ H...N X-H และ C(3)-X .....	21
4.4 แสดงตัวอย่างโมเลกุลของโครงสร้าง ที่ทำการวัดมุมพันธะที่ตำแหน่ง XHN และ CXH .....	24
4.5 แสดงตัวอย่างโมเลกุลโครงสร้างที่ทำการวัดมุมไดฮีดรัลที่ตำแหน่ง C(3)C(2)C(1)N C(2)C(1)XH และ C(1)C(2)C(3)X .....	27
4.6 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ MBQ .....	32
4.7 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ HBQ .....	33
4.8 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ ABQ .....	33
4.9 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ MABQ .....	34
4.10 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ BCABQ .....	35
4.11 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ MBQ .....	36
4.12 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ HBQ .....	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ ABQ .....	37
4.14 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ MABQ .....	38
4.15 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ BCABQ .....	39
4.16 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ ในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ได้แก่ (ก) MBQ (ข) HBQ (ค) ABQ (ง) MABQ และ (จ) BCABQ โดยฝั่งซ้ายคือ Highest occupied molecular orbital (HOMO) และฝั่งขวาคือ Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) .....	41
4.17 การคายพลังงานโครงสร้างทั่วโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ MBQ .....	42
4.18 การคายพลังงานโครงสร้างทั่วโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ HBQ .....	43
4.19 การคายพลังงานโครงสร้างทั่วโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ ABQ .....	44
4.19 การคายพลังงานโครงสร้างทั่วโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ MABQ .....	44
4.20 การคายพลังงานโครงสร้างทั่วโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ BCABQ .....	45
4.21 โครงสร้างทั่วโทเมอ (Tautomer form) ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ ในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ได้แก่ (ก) MBQ (ข) HBQ (ค) ABQ (ง) MABQ และ (จ) BCABQ โดยฝั่งซ้าย Highest occupied molecular orbital (HOMO) และฝั่งขวาคือ Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) .....	47
4.23 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ MBQ ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	50
4.24 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ HBQ ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	51
4.25 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ ABQ ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	52
4.26 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ ABQ ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	55
4.27 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ MABQ ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	56
4.28 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ BCABQ ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) .....	58

# บทที่ 1

## บทนำ

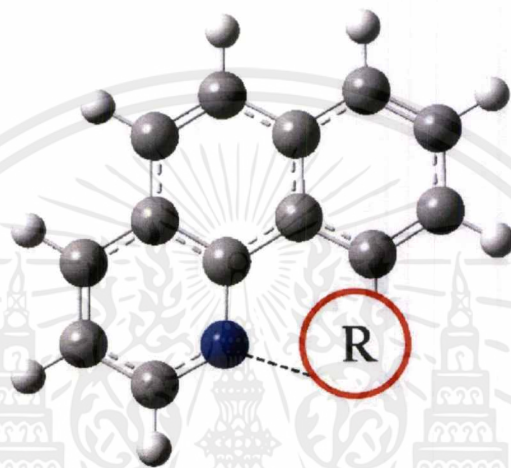
### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปฏิกิริยาถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (Excited state intramolecular proton transfer หรือ ESIPT) ของพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen-bonding) เป็นปฏิกิริยาที่ได้รับ การศึกษาอย่างกว้างขวางในช่วงที่ผ่านมาเนื่องจากสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายด้าน เช่น Photoluminescence, Biological sensors และ Photochromic lenses เป็นต้น โดยอาศัย หลักการการกระตุ้นด้วยแสงและการคายฟลูออเรสเซนซ์ โดยทั่วไปสภาวะพื้น ( $S_0$ ) โครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) จะมีความเสถียรกว่าโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form หรือ T) เพราะ มีพลังงานต่ำกว่า เมื่อโครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) ถูกกระตุ้นไปเป็นสภาวะ ( $S_1$ ) โครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) ซึ่งคือ โครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) ที่ถูก กระตุ้นขึ้นไปด้วยสภาวะกระตุ้นด้วยแสงไปยังชั้นพลังงานสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) และกลับลงมายังชั้น สภาวะกระตุ้นที่มีพลังงานต่ำสุด (First-excited state energy level) แล้วเมื่อเกิดปฏิกิริยาการถ่าย โอนโปรตอนภายในโมเลกุลผ่านพันธะไฮโดรเจนจากตัวให้โปรตอนไปยังตัวรับโปรตอนเป็น โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form หรือ  $T^*$ ) จากนั้น โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form หรือ  $T^*$ ) จะคายพลังงาน หรือ โฟตอน (Photon) ออกมาเรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (Red fluorescence) โดยมีความยาวคลื่น  $\sim 14000-17000\text{ cm}^{-1}$  ในช่วงที่ความยาวคลื่นที่ยาวกว่าคายพลังงานของ โครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ  $N^*$ ) (Blue fluorescence) ที่มีความยาวคลื่น  $20500-23500\text{ cm}^{-1}$  เนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ  $N^*$ ) และโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form หรือ  $T^*$ ) ในสภาวะกระตุ้น (Phototautomerization) ทำให้ Dual fluorescence อาจเกิดขึ้นได้ในกรณีที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะ กระตุ้น (ESIPT) ได้อย่างสมบูรณ์หรือเกิดการแข่งขันระหว่างโมเลกุลในสภาวะแก๊ส โดยการศึกษาทั้ง ทางทฤษฎีและทางปฏิบัติของปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) จึงสามารถช่วยให้อธิบายและนำความรู้ที่ได้จากการศึกษาไปตอบคำถามที่เกี่ยวข้องกับการ เรื่องแสงของสารเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง

ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ส่วนใหญ่มักเกิดกับ โมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่แข็งแรง หากตำแหน่งตัวให้โปรตอนอยู่ห่างจากตำแหน่ง ตัวรับโปรตอน ก็จำเป็นต้องอาศัยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (Intermolecular hydrogen bond) ระหว่างตัวให้โปรตอนและตัวทำละลาย เช่น น้ำ หรือ เมทานอล เป็นต้น ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มี สมบัติการทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ เช่น HBO HBI และ HBT เป็นต้น โมเลกุลเหล่านี้ถูกศึกษาอย่างแพร่หลายทั้งในห้องปฏิบัติการและการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

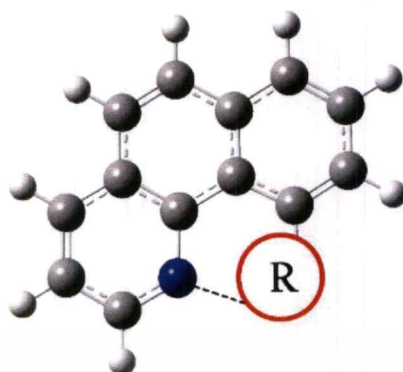
คำนวณทางทฤษฎี แต่ยังมีโมเลกุลอีกกลุ่มหนึ่งที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ เช่น 10-hydroxybenzo[h]quinoline (HBQ) หรือ bis-2,5-(2-benzoxazolyl)hydroquinone (BBHQ) เป็นต้น โดยกลุ่มของ Benzoquinoline นั้นจะมีโครงสร้างคล้ายกับ Benzoquinoline แต่จะมีตัวให้โปรตอน (-OH) สองส่วนโดยที่แบ่งได้เป็น Hydroquinone และ Benzoxazole โดยจะทำหน้าที่เป็นตัวรับโปรตอน ซึ่งเป็นโมเลกุลที่ยังไม่ได้รับศึกษาอย่างกว้างขวาง [1-8]



ภาพที่ 1.1 โครงสร้างโมเลกุล Benzoquinoline

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1) เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของเบนโซควิโนลีนและอนุพันธ์ เพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดเรืองแสง (Sensor)
- 2) เพื่อศึกษาผลต่างของอนุพันธ์ (-CH<sub>3</sub>, -OH และ -NH<sub>2</sub>) ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้น
- 3) ศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ ณ ตำแหน่งตัวที่ให้โปรตอน -NH<sub>2</sub>, -NHCH<sub>3</sub> และ -NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



ภาพที่ 1.2 โครงสร้างโมเลกุล Benzoquinoline

เมื่อ R = MBQ (-CH<sub>3</sub>) HBQ (-OH) ABQ (-NH<sub>2</sub>) MABQ (-NHCH<sub>3</sub>) และ BCABQ (-NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

ในโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาด้วยการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นของ Benzoquinoline โดยใช้ระเบียบวิธีการทางเคมีควอนตัมในการศึกษาระบบ จะเป็นวิธีที่ช่วยให้สามารถติดตามและวิเคราะห์กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วมาก (เร็วกว่า  $10^{-12}$  วินาที) ได้อย่างถูกต้องและน่าเชื่อถือบนพื้นฐานเคมีควอนตัมสมัยใหม่

### 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1) ศึกษาเชิงโครงสร้างและพลังงานที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้นของเบนโซควิโนลีนและอนุพันธ์ที่มีตัวให้โปรตอนแตกต่างกัน
- 2) วิเคราะห์เชิงโครงสร้าง พลังงาน กลไก และความน่าจะเป็นของเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของเบนโซควิโนลีนและอนุพันธ์ ในสภาวะแก๊สเท่านั้น

### 1.4 ประโยชน์ของโครงการวิจัย

- 1) เพื่อนำองค์ความรู้ที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีเชิงลึกระดับโมเลกุลไปออกแบบและพัฒนาเป็นสารเรืองแสงชนิดใหม่เพื่อใช้ในอุปกรณ์ตรวจวัดเรืองแสง (Sensor)
- 2) เพื่อใช้สนับสนุนหรือยืนยันผลก่อนการสังเคราะห์จริงทางเคมีทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายและเวลา
- 3) สามารถใช้บอกกลไกการเกิดปฏิกิริยาของระบบนี้และระบบใกล้เคียงได้ เนื่องจากการทดลองจริงในห้องปฏิบัติการไม่สามารถทำได้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

#### 2.1.1 Luminescence

Luminescence คือการเปล่งแสง ซึ่งเป็นการคายพลังงานออกมาด้วยกระบวนการทางเคมีหรือทางกายภาพอันเนื่องอิเล็คตรอนในอะตอมรับพลังงานเข้ามา ทำให้อิเล็คตรอนถูกกระตุ้นที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) ไปสู่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) ตัวอย่างเช่น Chemiluminescence และ Photoluminescence [9-14]

##### 2.1.1.1 Chemiluminescence

Chemiluminescence เป็นกระบวนการคายพลังงาน (เปล่งแสง) เกิดจากอิเล็คตรอนของอะตอมหรือโมเลกุลได้รับพลังงานจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีทำให้อิเล็คตรอนถูกกระตุ้นจากสภาวะพื้น ( $S_0$ ) ไปสู่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) แล้วกลับสู่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) โดยเกิดการคายพลังงานออกมา พลังงานที่ปล่อยออกมาในรูปของโฟตอน ส่วนหนึ่งจะพบในระบบชีวภาพ กระบวนการที่เกิดขึ้นมักเรียกว่า Bioluminescence เช่น หิ่งห้อย แมงกะพรุนบางชนิด แบคทีเรีย และ โพรโตซัว เป็นต้น [12-13]

##### 2.1.1.2 Photoluminescence

Photoluminescence เป็นกระบวนการคายพลังงาน (เปล่งแสง) เกิดจากอิเล็คตรอนของอะตอมหรือโมเลกุลได้รับพลังงานจากการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้อิเล็คตรอนถูกกระตุ้นจากสภาวะพื้น ( $S_0$ ) ไปสู่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) แล้วกลับสู่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) โดยเกิดการคายพลังงานออกมา พลังงานที่ปล่อยออกมาในรูปของโฟตอนและเกิดการเปล่งแสงเกือบทันทีโดยใช้เวลา  $10^{-5}$  วินาที หรือน้อยกว่า เรียกว่า การวาวแสง หรือ ฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) และกระบวนการคายแสงใช้เวลานานในการเกิดมากเป็นนาที่หรือชั่วโมง เรียกว่า การเรืองแสง หรือ ฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) จึงทำให้หน้า Fluorescence มาใช้ในการวิเคราะห์ผลทางเคมีมากกว่า Phosphorescence [10]

#### 2.1.2 ตัวรับรู้ หรือ เซ็นเซอร์ (Sensor)

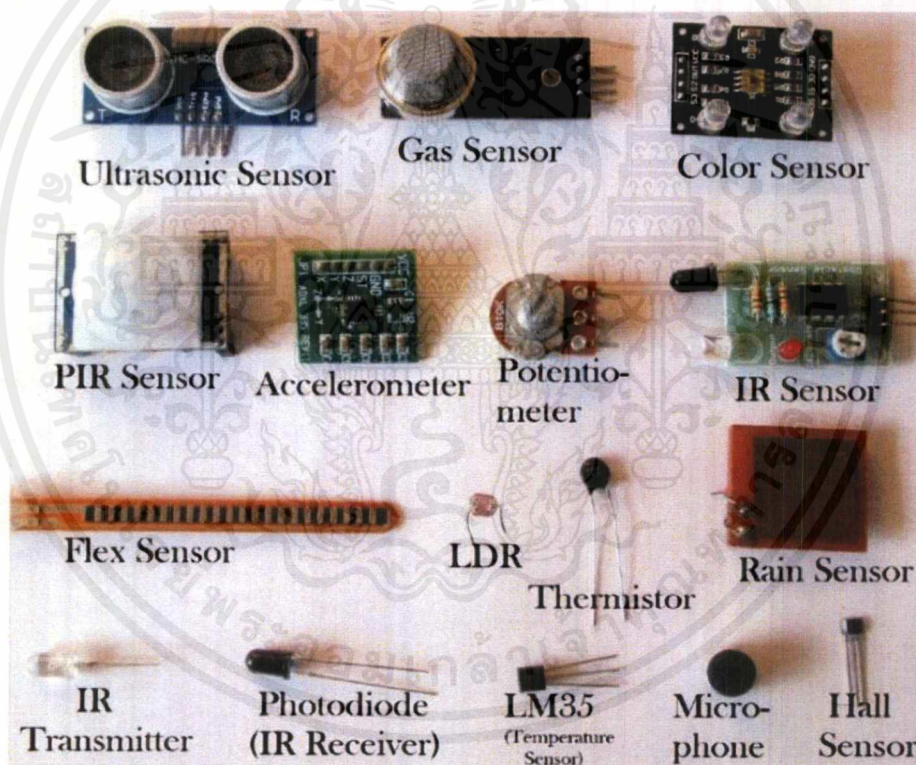
ตัวรับรู้ หรือ เซ็นเซอร์ (Sensor) เป็นวัตถุชนิดหนึ่งที่มีหน้าที่ตรวจจับเหตุการณ์หรือการเปลี่ยนแปลงของสภาพแวดล้อมของตัวมันเอง จากนั้นมันก็จะให้ผลลัพธ์ที่สอดคล้องกันออกมา ตัวรับรู้เป็นตัวแปรสัญญาณ (Transducer) ชนิดหนึ่งที่สามารถให้สัญญาณออกมาได้หลากหลายชนิด แต่โดยทั่วไปจะใช้สัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณแสง ตัวอย่างเช่น คู่ควบความร้อน (Thermocouple) จะแปลงค่าอุณหภูมิ (สิ่งแวดล้อม) ให้เป็นแรงดันไฟฟ้าที่สอดคล้องกัน ในทำนองที่คล้ายกัน เทอร์มอมิเตอร์แบบปรอทในหลอดแก้วจะเปลี่ยนอุณหภูมิที่วัดได้ให้อยู่ในรูปการขยายตัวหรือการหดตัวของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของเหลว ซึ่งสามารถอ่านได้บนหลอดแก้วที่ผ่านการสอบเทียบแล้ว ตัวรับรู้ทุกชนิดจะต้องผ่านการสอบเทียบ (Calibrate) โดยเทียบกับค่ามาตรฐานที่เป็นที่ยอมรับ [14]

### 2.1.2.1. ชนิดของตัวรับรู้ หรือ เซ็นเซอร์ (Sensor)

- Pressure sensor
- Ultrasonic sensor
- Humidity sensor
- Gas sensor
- Ultrasonic sensor
- Fluorescence sensor



ภาพที่ 2.1 ชนิดของตัวรับรู้ หรือ เซ็นเซอร์ (Sensor) [6]

### 2.1.3 Fluorescence sensor

ยกตัวอย่าง Fluorescence sensor การออกแบบโมเลกุลของฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ ที่สามารถนำมาใช้ในการตรวจวัดไอออนโลหะได้อย่างมีความจำเพาะเจาะจง และมีสภาพไวในการตรวจวัดสูง สามารถถูกเหนี่ยวนำให้ทำงานได้ โดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น (Light-induced logic operation) ทำให้อิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมหรือโมเลกุลได้รับพลังงานจากการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้ถูกกระตุ้นจากสถานะพื้น ( $S_0$ ) ไปสู่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) แล้วกลับสู่สถานะพื้น ( $S_0$ ) โดยเกิดการเอกสารถูกปล่อยออกมา ซึ่งเป็นการคายพลังงานส่วนเกินที่สะสมไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คายพลังงานออกมาเมื่อมีการดักจับโมเลกุลหรือไอออนโลหะบางชนิดที่ต้องการตรวจวัด จะทำให้เกิดการแสดงผลของการเปลี่ยนแปลง คุณสมบัติทางแสง ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์จึงเกิดการเปล่งแสงขึ้น โดยข้อดีและข้อเสียของ Fluorescence sensor จะอธิบายในตารางที่ 2.1 ดังนี้ [15-19]

ตารางที่ 2.1 ข้อดีและข้อเสียของ Fluorescence sensor

ข้อดี	ข้อเสีย
สามารถตรวจจับระยะไกลได้	ประสิทธิภาพหรือการทำงานลดลงเมื่อมีฝุ่นหรือสิ่งสกปรกมาจับที่หน้าส่งหรือชุดรับแสง
ใช้สารตัวอย่างในปริมาณน้อย (1-3 มิลลิลิตร)	
ไม่ทำลายสารตัวอย่าง	
สามารถตรวจวัดไอออนโลหะได้ในระดับความเข้มข้นใกล้เคียงกับเทคนิคมาตรฐาน	
ราคาต้นทุนในการวิเคราะห์ตัวอย่างไม่สูง	

### 2.1.3.1. การออกแบบโครงสร้างของฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์

ในการออกแบบโครงสร้างของฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์จะประกอบด้วย 2 ส่วน คือ

#### 2.1.3.1.1 ฟลูออโรฟออร์ (Fluorophore)

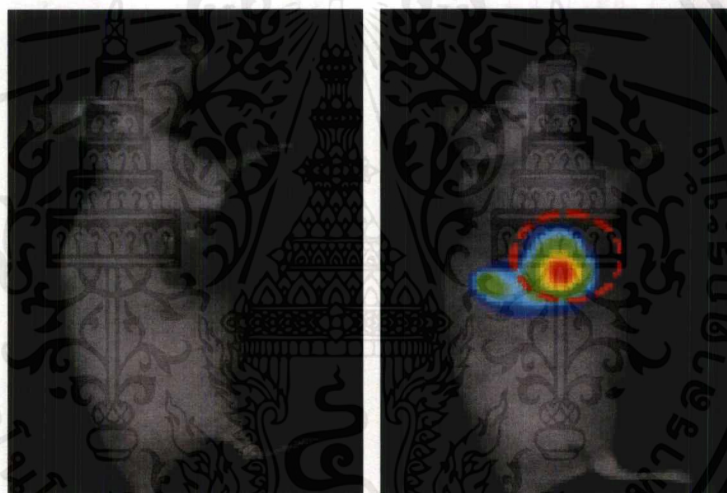
ฟลูออโรฟออร์ (Fluorophore) เป็นส่วนที่มีความสามารถในการคายพลังงาน (เปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์) เมื่อมีการให้พลังงาน หรือ รับพลังงานในการกระตุ้นในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม โดยจะเปรียบเสมือนตัวแปลงสัญญาณ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของกลไกการตรวจจับของไอออนที่จำเพาะ (Recognition event) จะนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางแสง (Optical signal) ดังนั้นการพัฒนาประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์จึงขึ้นอยู่กับ การปรับเปลี่ยนโครงสร้างในส่วนของฟลูออโรฟออร์ จึงเกิดพัฒนาประสิทธิภาพในด้านความไวของตรวจจับของไอออนที่จำเพาะ (Sensitivity) [11]

#### 2.1.3.1.2 ไอโอโนฟออร์ (Ionophore)

ไอโอโนฟออร์ (Ionophore) เป็นส่วนที่มีความสามารถในการดักจับกับไอออนโลหะ ดังนั้นจึงเป็นส่วนที่ใช้ในการพัฒนาประสิทธิภาพในด้านความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ โดยสองส่วนนี้จะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ ดังนั้นระบบฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์จึงถูกเรียกว่า “ฟลูออโรไอโอโนฟออร์ (Fluoroionophore)” [11]

### 2.1.4 การประยุกต์ใช้งาน Fluorescence sensor

การนำ Fluorescence sensor ไปประยุกต์ใช้งาน ยกตัวอย่างเช่น Fluorescence marker ซึ่งใช้ในการตรวจหาเซลล์ร่างกายที่มีความผิดปกติอย่างเซลล์มะเร็ง เป็นต้น โดยเมื่อทำการฉีด Fluorescence marker ทำให้เมื่อนำไป X-ray หาความผิดปกติในร่างกาย จะทำให้สามารถระบุตำแหน่งเซลล์มะเร็งได้ชัดเจนกว่าเซลล์ที่ไม่ได้มีการฉีด Fluorescence marker เปรียบเทียบตัวอย่างเช่น รูปซ้ายมือ และขวามือ เป็นต้น แต่งานของเราจะดูการเปลี่ยนแปลงสีโมเลกุล Benzoquinoline และอนุพันธ์อื่นๆ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุล ที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ซึ่งใช้หลักการคล้ายๆกันกับการเกิดปรากฏการณ์การเปล่งแสง ดังรูปที่ 2.2 [20]

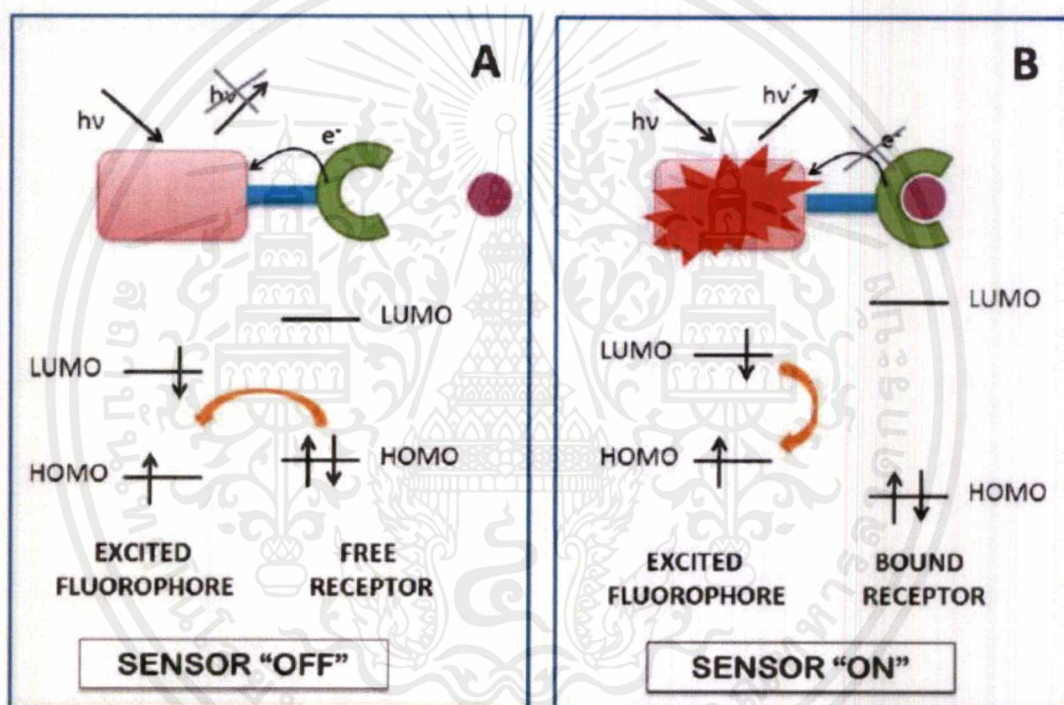


ภาพที่ 2.2 ภาพ X-ray ก่อนการฉีด Fluorescence marker (ฝั่งซ้าย) ภาพ X-ray ก่อนการฉีด Fluorescence marker (ฝั่งซ้าย) [20]

### 2.1.5 หลักการทำงานของ Fluorescence sensor

เซนเซอร์เคมีใช้คุณสมบัติของฟลูออเรสเซนซ์ของฟลูออโรฟอร์จึงถูกเรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ โดยทั่วไปประกอบด้วยฟลูออโรฟอร์ (ส่วนส่งสัญญาณ) และตัวรับ (ส่วนรับ) ซึ่งเหมือนกับเซนเซอร์เคมี ฟลูออโรฟอร์จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสง และแสดงการตอบสนองทางแสงในขณะที่ตัวรับฟลูออโรฟอร์จับกับ Analyte แบบจำเพาะ อย่างมีประสิทธิภาพ แผนภาพตัวอย่างของเซนเซอร์ฟลูออเรสเซนซ์ ดังภาพที่ 2.3 เมื่อตัว analyte เกิดปฏิกิริยากับ ฟลูออโรฟอร์ ที่จุดผสม จะมีความเป็นไปได้ 2 อย่างของสัญญาณการคายคือ “ON” หรือ “OFF” โดยปกติฟลูออโรฟอร์สามารถคายแสงหลังจากถูกกระตุ้นด้วยแสงเรียกว่า “ON” แต่เมื่อมีการจับกับ Analyte ที่ฝั่งรับการเอกสารถือเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรืองแสงไม่สามารถเกิดขึ้นได้เรียกว่า “OFF” ดังภาพที่ 2.3a ในอีกทางหนึ่ง fluorophore ผสานเข้ากับ analyte เป็น complex จะสามารถทำให้เกิดการเรืองแสงได้เรียกว่า “ON” ดังภาพ 2.3b สำหรับตัวอย่างเช่น เซอร์เรืองแสงสำหรับการดักจับโลหะ 2 ชนิดที่จำเป็น โลหะคีเลต และการรวมกันของทั้ง 2 ผังและฟลูออโรฟอร์อย่างน้อยหนึ่งตัวสามารถดูดซับและคายแสงได้ ฟลูออโรฟอร์ อาจมีหลายหน่วยภายในโครงสร้างของมันที่ตัวรับที่แยกมาจากฟลูออโรฟอร์(Fluorophore) จึงต้องมีที่ว่างสำหรับการเชื่อมต่อกับตัวรับสัญญาณกับฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore) ในการสร้างฟังก์ชันเซ็นเซอร์เรืองแสง [21]



ภาพที่ 2.3 หลักการทำงานของ Fluorescence sensor [21]

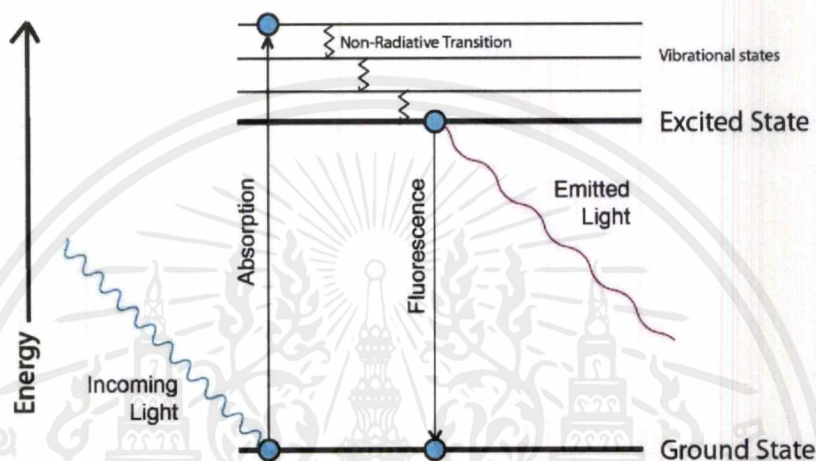
### 1.1.6 Jablonski Diagram

การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นหนึ่งจะถูกดูดซับพลังงาน และจะถูกปล่อยออกมาอีกครั้งที่ความยาวคลื่นยาวกว่าความยาวคลื่นของแสง สอดคล้องกับสีที่อยู่ในช่วงที่มองเห็นได้ หมายความว่าแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่า เช่น อัลตราไวโอเล็ตหรือสีน้ำเงินจะถูกเปลี่ยนเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นที่ยาวกว่า เช่น สีเขียว สีเหลือง สีส้ม สีส้มแดง เป็นต้น

Jablonski Diagram เริ่มจากอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) ได้รับพลังงานแสงทำให้อิเล็กตรอนกระโดดไปสู่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ทำให้พลังงานที่คายออกมา (โฟตอน) มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับพลังงานต่างกันโดยกระบวนการเปลี่ยนแปลงนี้รวดเร็วมากในช่วงเวลา  $10^{-15}$  วินาที หลังจากนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนสถานะที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) เกิดการสั่นสะเทือน (Vibration states) ทำให้สูญเสียพลังงานความร้อน อิเล็กตรอนจึงตกไปยังสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) จากนั้นอิเล็กตรอนอาจตกถึงสภาวะพื้น ( $S_0$ ) ทำให้เกิดการคายพลังงาน (เปล่งแสง) ออกมาและพลังงานอื่นๆ ที่น้อยกว่าพลังงาน (เปล่งแสง) ออกมาจะถูกดูดกลืนแสงเข้าไปจึงมีความยาวคลื่นที่ยาวกว่าความยาวคลื่นของการคายพลังงาน (เปล่งแสง) ดังภาพที่ 2.4 [22-23]



ภาพที่ 2.4 Jablonski diagram [22-23]

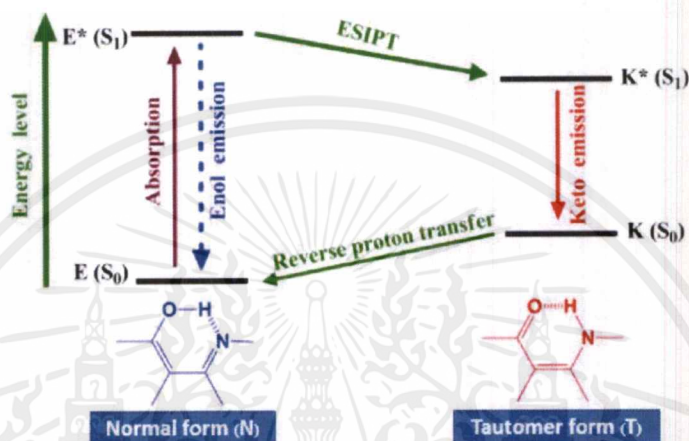
### 1.1.7 เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น

#### (Excited-state intra-molecular proton transfer หรือ ESIPT)

ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (Excited-state intramolecular proton transfer หรือ ESIPT) เป็นหนึ่งในปฏิกิริยาพื้นฐานที่สำคัญเนื่องจากมีสมบัติทางแสงเข้ามาเกี่ยวข้อง การประยุกต์ใช้ปฏิกิริยานี้มีมากมาย เช่น อุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ วัสดุเรืองแสง และการตรวจวัดการเรืองแสง ซึ่งปฏิกิริยานี้ส่วนมากจะเกิดกับโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (Intramolecular hydrogen bond) ที่แข็งแรงระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นหมู่ให้โปรตอน (Proton donor) เช่น หมู่  $-OH$  หรือ  $-NH_2$  และหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นหมู่รับโปรตอน (Proton acceptor) เช่น หมู่  $C=N$  หรือ  $C=O$  เป็นต้น โมเลกุลที่แสดงสมบัติเหล่านี้ เช่น 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO), 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) และ 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole (HBI) โดยทั่วไปในสภาวะพื้นของโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลโครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) จะเสถียรเนื่องจากพลังงานในการกระตุ้นโปรตอนไม่มากพอที่จะเคลื่อนที่ไปเป็นโครงสร้างทอโทเมอร์ (Tautomer form หรือ T) ดังนั้นเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) จะไม่เกิดในสภาวะนี้ ในทางตรงกันข้ามที่สภาวะกระตุ้นการถ่ายโอนโปรตอนสามารถเกิดขึ้นได้หลังจากรับการกระตุ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยแสงทำให้โครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) กลายเป็นโครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N\*) แล้วถ่ายโอนผ่านพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลจาก โครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N\*) ไปเป็นโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form หรือ T\*) ซึ่งเกิดขึ้นเร็วมากในช่วงเวลาที่เร็วกว่า  $10^{-12}$  วินาที (Sub-picosecond) แล้วคายพลังงานจึงเกิดการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ ดังภาพที่ 2.5 [1-8]



ภาพที่ 2.5 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุล ที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT)

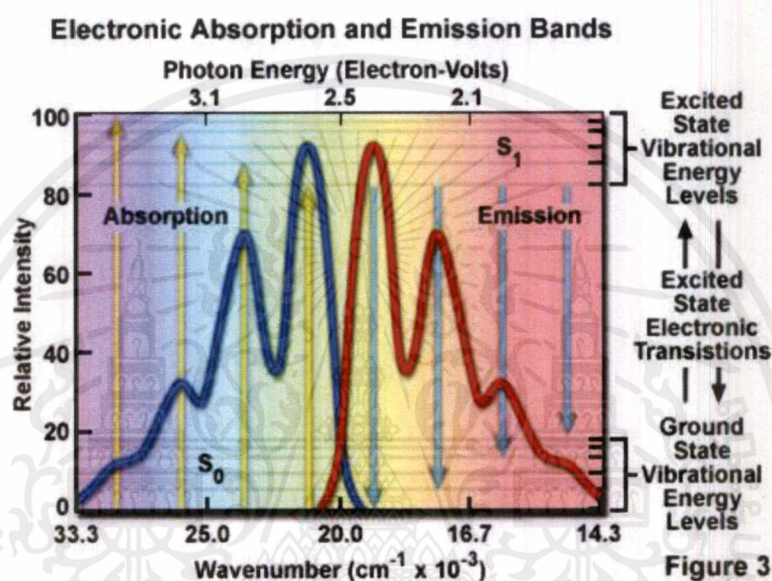
ในการใช้โมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลนี้ เป็นสารสำหรับทำไอโอดเรืองแสงอินทรีย์ หรือการตรวจวัดการเรืองแสง การเข้าใจสมบัติเชิงโครงสร้าง เชิงแสง ในสภาวะแก๊ส เพราะในสภาวะนั้นโครงสร้างของโมเลกุลเหล่านี้สามารถแสดงได้หลายแบบ หรือมีพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล ในบางครั้งการแข่งขันการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลกับพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ทำให้เกิดการเรืองแสง การเรืองแสงที่ได้มีทั้งจากโครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N\*) และโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form หรือ T\*) เรียกว่า Dual fluorescence แต่ในบางครั้งไม่สามารถเกิดการเรืองแสงของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form หรือ N) ซึ่งมีความเสถียรกว่า โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form หรือ T) ได้เนื่องจาก Fluorescence quantum yield มีค่าน้อยมาก

### 2.1.8 Stokes shift

Stokes shift คือค่าการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสเปกตรัมการคายแสง โดยที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงนั้นโดยปกติจะมีสเปกตรัมที่สั้นกว่าสเปกตรัมการคายแสงโดยเราเรียกการเลื่อนไปของสเปกตรัมว่า Stokes shift โดยเราสามารถใช้ Stokes shift ในการยืนยันการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างได้เนื่องจากถ้าค่าคลื่นการดูดกลืนแสงและการคายแสงมี Stokes shift มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าใกล้เคียงกันแสดงว่าโครงสร้างนั้นไม่เกิดความเปลี่ยนแปลงเนื่องจากเมื่อโครงสร้างได้รับพลังงานกระตุ้นเข้าไปและมีการจัดเรียงตัวใหม่แต่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) โครงสร้างมีลักษณะเหมือนเดิมเมื่อคายพลังงานออกมาจึงมีค่าสเปกตรัมคายพลังงานใกล้เคียงกับสเปกตรัมดูดกลืนเดิม แต่ถ้าโครงสร้างได้รับพลังงานกระตุ้นเข้าไปเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) จะทำให้เกิดโครงสร้างใหม่โดยเปลี่ยนจากโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ไปเป็นโครงสร้างทัวโทเมอร์ (Tautomer form)



ภาพที่ 2.6 ผลต่างของพลังงานระหว่างสถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) [24]

จากรูปที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าฟลูออเรสเซนซ์เป็นกระบวนการหนึ่งในหลายกระบวนการ ที่โมเลกุลกลับสู่สถานะพื้น ( $S_0$ ) หลังจากที่ถูกกระตุ้นโดยการดูดกลืนพลังงาน โมเลกุลที่ดูดกลืนรังสีได้ทุกชนิดจึงมีโอกาที่จะให้ฟลูออเรสเซนซ์ได้ แต่โมเลกุลส่วนใหญ่ไม่ให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ หรือเกิดการเปล่งแสงเนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลเหล่านี้ทำให้ Radiationless relaxation เกิดขึ้นด้วยอัตราที่สูงกว่า Fluorescence emission โดยโมเลกุลจะมีประสิทธิภาพเชิงควอนตัม (Quantum efficiency) ในการให้ฟลูออเรสเซนซ์มากน้อยเพียงใด อธิบายได้ด้วยผลได้เชิงควอนตัม (Quantum yield) [24]

### 2.1.9 Fluorescence Quantum yield

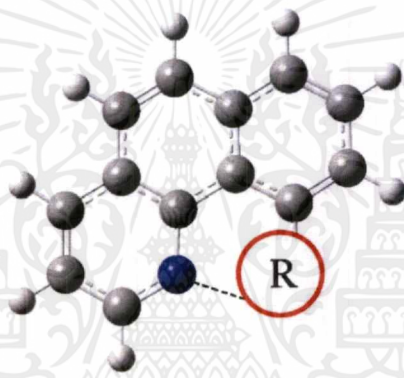
Fluorescence Quantum yield หรือ ประสิทธิภาพของการเปล่งแสงทางเคมี ( $\Phi_F$ ) โดยสามารถทราบได้ว่าสารนั้นมีประสิทธิภาพการเปล่งแสงมากน้อยเพียงใดด้วยการคำนวณหาจากสูตร 1.1 คือ จำนวนโฟตอนที่ถูกคายออกมาหารด้วยจำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืน โดยวัดจากเวลาที่สถานะกระตุ้นก่อนการตกกลับลงมายังชั้นสถานะพื้น ซึ่งโมเลกุลที่ให้ฟลูออเรสเซนซ์ได้ดี เช่น ฟลูออเรสซิน (Fluorescein) จะมีค่า Quantum yield ใกล้เคียง 1 [11,24]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่วารณใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{Quantum yield } (\Phi_F) = \frac{\text{จำนวนโฟตอนที่คาย}}{\text{จำนวนโฟตอนที่ดูดกลืน}} \quad (1.1)$$

### 2.1.10 Benzoquinoline

ในการศึกษาโครงการพิเศษนี้จะใช้ Benzoquinoline เป็นตัวต้นแบบในการศึกษา ซึ่ง Benzoquinoline ประกอบไปด้วยวงหกเหลี่ยมที่มี 6 พันธะไฮโดรเจนซึ่ง Benzoquinoline ดังภาพที่ 2.7 มีระบบ ESIPT ที่โดดเด่นมากเนื่องจากสามารถเกิดการถ่ายโอนโปรตอนได้อย่างรวดเร็วเพราะโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนที่มีหมู่ให้โปรตอนเป็นกลุ่มไฮดรอกซี (-OH) เช่น Benzoquinoline มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy หรือ  $E_a$ ) น้อยหรือแทบไม่มีเลย ทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) และรวดเร็ว [3-8,25]



ภาพที่ 2.7 โครงสร้างโมเลกุล Benzoquinoline

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ Qiuling et al. [1] ได้ทำการศึกษากลุ่มอนุพันธ์ของ 10-aminobenzo[h]quinoline (ABQ) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) และที่สภาวะกระตุ้นขั้นแรก (First excited state) ด้วยทฤษฎี Density functional theory (DFT) และ Time-dependent density functional theory (TD-DFT) โดยผลสเปกตรัมการดูดกลืนแสง และสเปกตรัมการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ ถูกจำลองขึ้นโดยการคำนวณบนสภาวะการกระตุ้นและการคายพลังงานในแนวตั้ง ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมจากการทดลองเป็นอย่างมาก โดยเส้นโค้งพลังงานที่อาจเกิดขึ้นของเขาสภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้นขั้นแรก ถูกคำนวณโดยสูตร TD-DFT ในการอธิบายกระบวนการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงว่าทุกระบบนั้นสามารถพิจารณาได้ว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้รวดเร็วมาก ก่อให้เกิด Single fluorescence emission จากโครงสร้างทัวโทเมอร์ (Tautomer form) ดังที่เห็นได้จากการทดลอง

จากงานวิจัยของ Huan et al. [2] เมื่อไม่นานมานี้ได้ทำการศึกษาการถ่ายโอนโปรตอนด้วยหมู่ N-H พบว่าสามารถการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้เช่นกันซึ่งผลจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดลองได้ทำการตรวจสอบการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) กลุ่ม -OH และได้ทำการเลือก 10-hydroxybenzo[h]quinoline (HBQ) โดยใช้เป็นตัวต้นแบบซึ่งประกอบไปด้วยวงหกเหลี่ยมที่มี 6 พันธะไฮโดรเจนซึ่งตัวของอนุพันธ์ HBQ นั้นมีระบบ ESIPT ที่โดดเด่นมาก เนื่องจากสามารถเกิดการถ่ายโอนโปรตอนได้อย่างรวดเร็วเมื่อได้รับการรบกวนจากตัวละลาย ซึ่งดีต่อ Photostability และวงแหวนที่แข็งแรงขึ้น นำไปสู่การพิสูจน์ โดยการเปลี่ยนตัวให้โปรตอนจากหมู่ -OH ไปเป็นหมู่ -NHR แทนในตำแหน่งที่ C(10) ของ 10-benzo[h]quinoline ได้ผลออกมาหมู่ -NHR สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ซึ่งได้ N-H proton dyes มาโดยมีช่วงการคายพลังงาน หรือ โฟตอน (Photon) จากสีเหลืองไปยังช่วงอินฟราเรด

จากงานวิจัยของ Anton et al. [3] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของ benzo quinoline และอนุพันธ์ที่ตำแหน่ง C(10) ด้วย Strong CH acid โดยใช้การระบุและอธิบายด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory/Time-dependent density functional ด้วยการ computational กับฟังก์ชันผสมผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 ได้ผลออกมาว่า 10-malononitrile-substituted BHQ (2CNBHQ) เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของพันธะ C-H-N เป็นกระบวนการแบบ (Barrier-less process) ในการคำนวณแสดงให้เห็นว่าข้อมูลของปฏิกิริยาของ 4-amino-substituted 2CNBHQ แสดงถึงความต้องการพึงสภาพชั่วขนาดใหญ่ของสิ่งแวดล้อม

จากงานวิจัยของ Tarsang et al. [4] ได้ทำการศึกษาวัสดุออปโตอิเล็กทรอนิกส์ที่มีจุดสีแดงใกล้จุดอินฟราเรด (Red to near-infrared หรือ NIR) ซึ่งการคายพลังงานนั้นมีความสำคัญกับวัสดุไดโอดออปโตอิเล็กทรอนิกส์เรืองแสง (Organic light-emitting diodes หรือ OLED) เป็นอย่างมาก พวกเขาได้ทำการออกแบบสารประกอบออปโตอิเล็กทรอนิกส์ในอุดมคติสำหรับการใช้งาน OLED โดยการผสม Benzobis(Thiadiazole) (BBT) ให้เป็นตัวให้อิเล็กตรอนและ thiophene เป็นผู้รับอิเล็กตรอน และใช้ Hexyl (C6) หรือ Triphenylamine (TPA) เป็นหมู่แทนที่ ซึ่งเขาได้ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงโดยเปรียบเทียบผลที่เกิดขึ้นเมื่อใช้หมู่แทนที่ที่แตกต่างกันโดยสมบัติทางแสงใช้ทฤษฎี Density functional theory (DFT) ในการคำนวณ ส่วนความยาวคลื่นการดูดซับและการปล่อยแตกต่างกันไปตามขอบเขตของการบิดตามแนวแกนโมเลกุล โครงสร้างหัว-ไป-หาง (HT) มีการลดการเกาะก่ซึ่งทำให้เกิด Redshift spectra และทำให้มีความเสถียรทางพลังงานมากกว่าการจัดเรียงแบบแบบหาง-ไป-หาง (TT) การแทนที่ C6 ด้วย TPA ได้ผลออกมาได้ผลลัพธ์ในมุมมีการหมุนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เขาจึงได้ศึกษาผลของการใช้ TPA ที่ End-cap ของหมู่ให้โปรตอน ได้ผลออกมามีความยาวคลื่นของการดูดซับและการคายพลังงานยาวขึ้น ผลงานจึงนี้นำเสนอวิธีการคัดกรองเชิงทฤษฎีที่มีประโยชน์สำหรับวัสดุ NIR organic ชนิดใหม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3

## วิธีการดำเนินการ

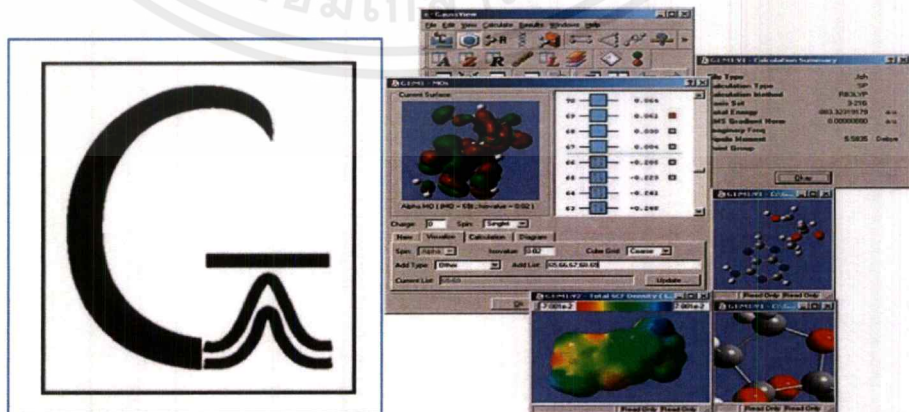
โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) โดยมีขั้นตอนการดำเนินการและวิธีการศึกษา ดังนี้

1) ทำการสร้างโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของระบบที่สนใจได้ถูกสร้างขึ้นมาจากโปรแกรม Gauss View5.0 โดยศึกษาอนุพันธ์ทั้งหมด 5 ระบบ MBQ HBQ ABQ MABQ และ BCABQ



ภาพที่ 3.1 โปรแกรม GaussView5.0

2) คำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) ด้วยคำสั่งในการคำนวณดังนี้



ภาพที่ 3.2 โปรแกรม Gaussian09

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
%mem=2GB
%nprocs=1
# b3lyp/6-311g** opt freq
```

3) ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เพื่อพิจารณา UV/Vis absorption ด้วยคำสั่งในการคำนวณดังนี้ ตัวอย่างเช่น

```
%chk=CH3.chk
%mem=2GB
%nprocs=1
# b3lyp/6-311g** td=(nstates=8,singlets)
```

4) ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เพื่อพิจารณา Highest occupied molecular orbital (HOMO) และ Lowest occupied molecular orbital (LUMO) ที่ได้ผลจาก UV/Vis absorption

5) ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เพื่อพิจารณาโครงสร้างที่เสถียรในสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) โดยใช้ผลของขั้นตอนที่ (2) ด้วยคำสั่งในการคำนวณดังนี้ ตัวอย่างเช่น

```
%mem=2GB
%nprocs=1
# b3lyp/6-311g** opt td=(nstates=1,singlets)
```

6) ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เพื่อพิจารณาการคายพลังงาน (Emission) หรือ โฟตอน (Photon) จากสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) สู่อุณหภูมิพื้น ( $S_0$ ) โดยใช้ผลของขั้นตอนที่ (4) ด้วยคำสั่งในการคำนวณดังนี้ ตัวอย่างเช่น

```
%mem=2GB
%nprocs=4
# b3lyp/6-311g** td=(nstates=1,singlets)
```

เมื่อได้ผลจากการคำนวณมาแล้วนำผลที่ได้มาสร้างกราฟการคายพลังงานด้วยโปรแกรม Gapedit

7) ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ในขั้นตอนที่ (3) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เพื่อพิจารณาแผนภาพพลังงานศักย์ Calculated potential energy curve และพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ซึ่งพิจารณาเฉพาะโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) เท่านั้น ด้วยคำสั่งในการคำนวณดังนี้ ตัวอย่างเช่น

```
%mem=6GB
%nprocs=4
# b3lyp/6-311g** td=(nstates=1,singlets) opt=modredundant

scan
0 1
C      -3.45886600   0.12683100  -0.00012000
.
.
.
C      -1.48472700  -1.27998800   0.00026800
O      -0.97649600  -2.52202700  -0.00012800
H       0.01137400  -2.43227000  -0.00017000

B 24 21 S 18 -0.05
```

8) ทำการสร้างโครงสร้างทัวโทเมอร์ (Tautomer form) ของระบบที่สนใจได้ถูกสร้างขึ้นมาจากโปรแกรม Gauss View5.0 โดยศึกษาอนุพันธ์ทั้งหมด 5 ระบบ ได้แก่ MBQ HBQ ABQ MABQ และ BCABQ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9) ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) เพื่อพิจารณาการคำนวณตามขั้นตอนที่ (2-6) โดยใช้คำสั่งในการคำนวณดังนี้

โครงสร้างที่สถานะพื้น ( $S_0$ )	%mem=2GB %nprocs=1 # b3lyp/6-311g** opt freq
พลังงาน UV visible และ พลังงาน absorbtion	%chk=CH3.chk %mem=2GB %nprocs=1 # b3lyp/6-311g** td=(nstates=8,singlets)
โครงสร้างที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ )	%mem=2GB %nprocs=4 # b3lyp/6-311g** opt td=(nstates=1,singlets)
พลังงานของการคายพลังงาน (Emission)	%mem=2GB %nprocs=4 # b3lyp/6-311g** td=(nstates=1,singlets)

10) นำโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) และโครงสร้างทิวโทเมอ (Tautomer form) ที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สถานะพื้น นำมาพิจารณาพารามิเตอร์ที่สนใจ เช่น ความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล

11) คำนวณหาพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy หรือ  $E_a$ ) ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ของอนุพันธ์ทั้ง 2 กลุ่ม โดยกลุ่มที่ 1 ประกอบด้วย MBQ HBQ ABQ และกลุ่มที่ 2 ประกอบด้วย ABQ MABQ BCABQ

12) วิเคราะห์ผลการทดลอง

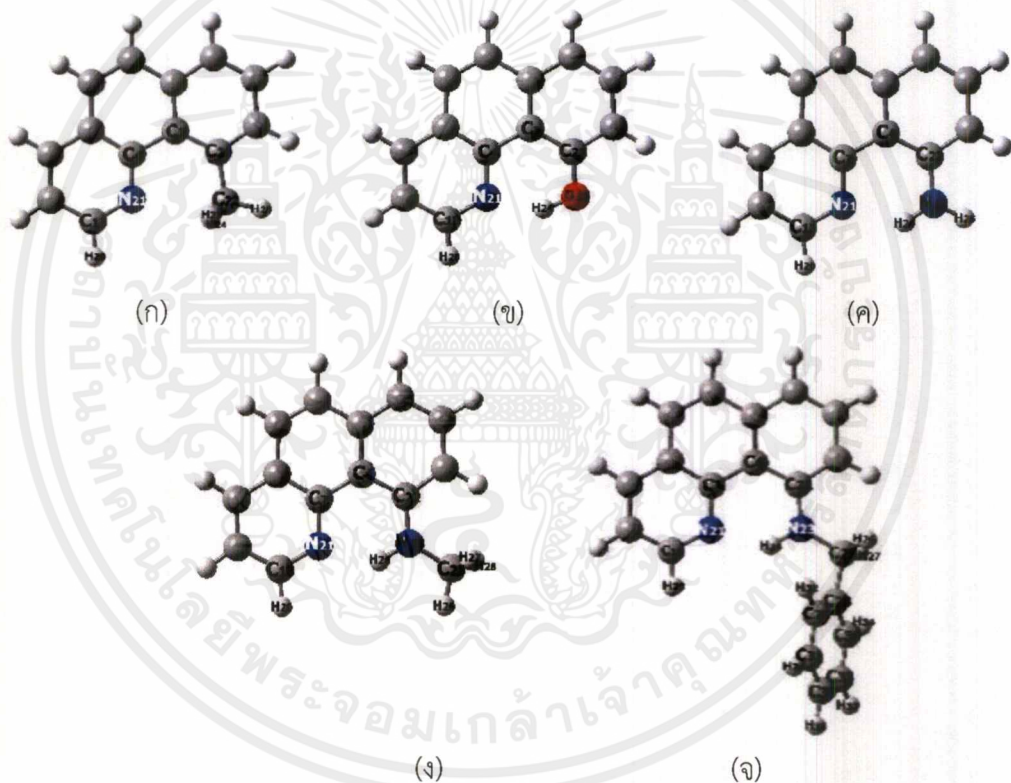
13) สรุปผลการทดลอง

## บทที่ 4

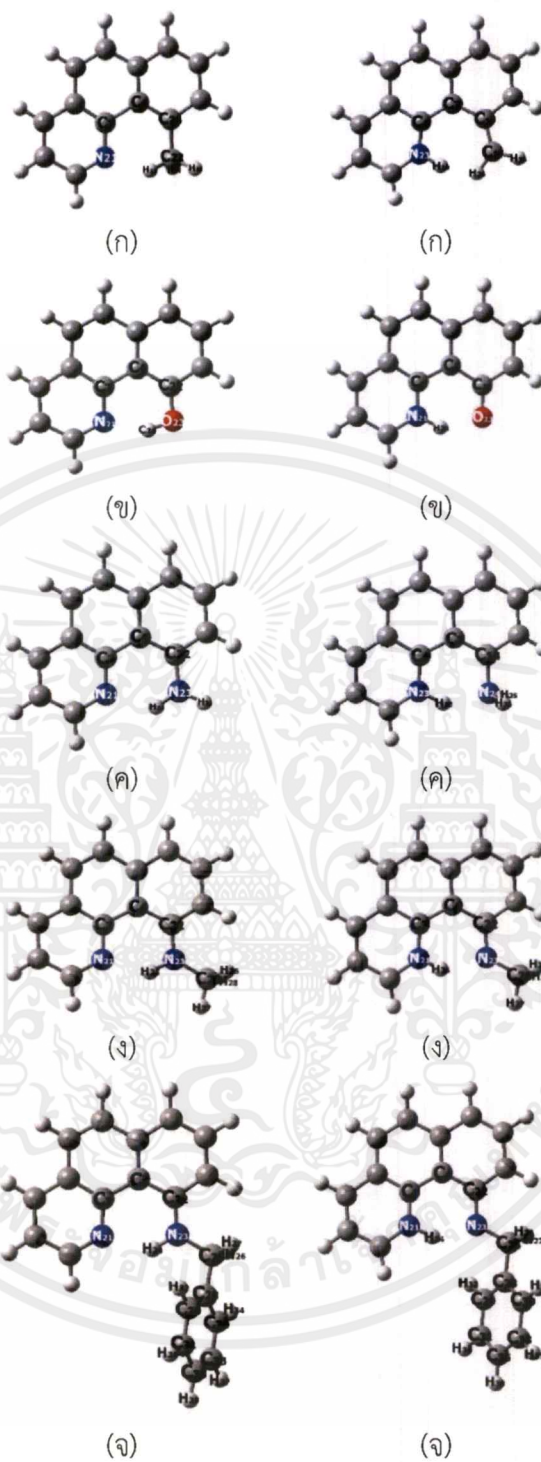
### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

#### 4.1 โครงสร้างที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ )

โครงสร้างโมเลกุลของระบบที่สนใจได้ถูกสร้างขึ้นมาจากโปรแกรม Gauss View5.0 โดยศึกษาอนุพันธ์ทั้งหมด 5 ระบบ โดยแบ่งกลุ่มอนุพันธ์ออกเป็น 2 กลุ่ม ประกอบด้วย อนุพันธ์กลุ่มที่ 1 ซึ่งประกอบด้วยอนุพันธ์ MBQ HBQ และ ABQ ระบบ อนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ซึ่งประกอบด้วยอนุพันธ์ ABC MABQ และ BCABQ ทั้งสถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ ในสถานะพื้น ( $S_0$ ) ได้แก่ (ก) MBQ (ข) HBQ (ค) ABQ (ง) MABQ และ (จ) BCABQ



ภาพที่ 4.2 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ฝั่งซ้าย และโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ฝั่งขวา ที่ทำการศึกษทั้งหมด 5 ระบบ ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) ได้แก่ (ก) MBQ (ข) HBQ (ค) ABQ (ง) MABQ และ (จ) BCABQ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.1 ความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล

ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) ได้ถูกนำมาพิจารณาพารามิเตอร์ที่สนใจ เช่น ความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล [3,5,8]

##### 4.1.1.1 ผลของความยาวพันธะ

##### 4.1.1.1.1 ผลของความยาวพันธะของโครงสร้างนอร์มัล

(Normal form)

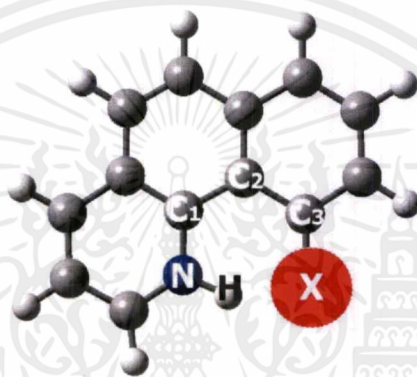
โครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) ทำให้ทราบข้อมูลตำแหน่งของแต่ละอะตอม พบว่าที่พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล หรือ Intramolecular hydrogen bond (H...N) ที่อยู่ระหว่างตัวให้โปรตอน (Proton donor) และตัวรับโปรตอน (Proton acceptor) โดยหมู่ให้โปรตอนสำหรับอนุพันธ์ MBQ มีความยาวพันธะระหว่าง H...N มากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 2.542 1.897 1.847 1.844 และ 1.040 Å สำหรับอนุพันธ์ MBQ HBQ ABQ MABQ BCABQ ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.1) สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ MBQ > ABQ > BCABQ > MABQ > HBQ ที่พันธะ X-H เมื่อ X คือ C O และ N โดยอนุพันธ์ HBQ มีความยาวมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะของอนุพันธ์เท่ากับ 1.713 1.091 1.018 1.016 และ 1.014 Å สำหรับอนุพันธ์ HBQ MBQ BCABQ MABQ ABQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ HBQ > MBQ > BCABQ > MABQ > ABQ (ดังตารางที่ 4.1) และที่พันธะ C-X อนุพันธ์ MBQ มีความยาวมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 1.511 1.365 1.364 1.361 และ 1.268 Å สำหรับอนุพันธ์ MBQ ABQ BCABQ MABQ HBQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ MBQ > ABQ > BCABQ > MABQ > HBQ ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.1)

โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ของทุกตัวพบว่าพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (H...N) ของโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) มีพารามิเตอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ซึ่งทำให้ทราบข้อมูลตำแหน่งของแต่ละอะตอม ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 2.522 1.684 1.634 1.634 และ 1.040 Å ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MBQ ABQ MABQ BCABQ และ HBQ ทำให้สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ MBQ > ABQ > MABQ > BCABQ > HBQ (ดังตารางที่ 4.1) ที่พันธะ X-H อนุพันธ์ HBQ มีความยาวพันธะมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 1.713 1.091 1.067 1.064 และ 1.055 Å ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ HBQ MBQ BCABQ MABQ และ ABQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ HBQ > MBQ > BCABQ > MABQ > ABQ (ดังตารางที่ 4.1) และที่พันธะ C-X อนุพันธ์ MBQ มีพันธะยาวที่สุดซึ่งมีความยาวพันธะดังนี้ 1.502 1.350 1.350 1.342 และ 1.268 Å ตามลำดับ สำหรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุพันธ์ MBQ MABQ BCABQ ABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อย ได้ดังนี้  $MBQ > MABQ > BCABQ > ABQ > HBQ$  (ดังตารางที่ 4.1)

ความยาวพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล  $H...N$  และพันธะ  $O-H$  นี้สามารถนำมาใช้พิจารณาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) โดยที่ H จะเคลื่อนที่มาอยู่ในตำแหน่งตรงกลางระหว่างตัวให้และตัวรับโปรตอนได้ สามารถวัดความยาวพันธะได้ ดังภาพที่ 4.3 ที่บริเวณ  $H...N$   $X-H$  และ  $C(3)-X$  (กำหนดให้  $X = C$   $O$  และ  $N$ ) ซึ่งหลังจากการคำนวณได้ผลออกมาดังตารางที่ 4.1 และตารางที่ 4.2



ภาพที่ 4.3 แสดงตัวอย่างโมเลกุลที่ทำการวัดความยาวพันธะที่บริเวณ  $H...N$   $X-H$  และ  $C(3)-X$  (กำหนดให้  $X = C$   $O$  และ  $N$ )

ตารางที่ 4.1 ตารางสรุปความยาวพันธะของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างความยาวพันธะของสองสภาวะ ( $S_1-S_0$ )

ความยาวพันธะ (Å)	สภาวะพื้น ( $S_0$ )			สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ )			$S_1-S_0$		
	H...N	X-H	C-X	H...N	X-H	C-X	H...N	X-H	C-X
MBQ	2.542	1.091	1.511	2.523	1.092	1.502	-0.020	0.001	-0.009
HBQ	1.040	1.713	1.268	1.040	1.713	1.268	0.000	0.000	0.000
ABQ	1.897	1.014	1.365	1.684	1.055	1.342	-0.213	0.041	-0.023
MABQ	1.844	1.016	1.361	1.635	1.064	1.350	-0.210	0.048	-0.011
BCABQ	1.847	1.018	1.364	1.635	1.067	1.350	-0.212	0.049	-0.014

เมื่อทำการเปรียบเทียบความต่างของความยาวพันธะที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) และสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MBQ > HBQ > ABQ > MABQ > BCABQ$  ตามลำดับ โดยเริ่มจากพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล  $H...N$  ได้ดังนี้ 0.020

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.0000 0.213 0.210 และ 0.212 Å ตามลำดับ และที่พันธะ X-H ได้ดังนี้ 0.001 0.000 0.041 0.048 และ 0.049 Å ตามลำดับและที่พันธะ C-X ได้ดังนี้ 0.009 0.000 0.023 0.011 และ 0.014 Å ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.1)

#### 4.1.1.1.2 ผลของความยาวพันธะของโครงสร้างโครงสร้าง

##### ทิวโทเมอ (Tautomer form)

โครงสร้างทิวโทเมอ (Tautomer form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่าที่พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (H...N) ของ BCABQ มีความยาวพันธะมากที่สุด เนื่องจากที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) อนุพันธ์ BCABQ ได้มีการปรับโครงสร้างให้เสถียรที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 1.845 1.807 1.709 1.021 และ 1.020 Å ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ BCABQ MABQ HBQ MBQ และ ABQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ BCABQ > MABQ > HBQ > MBQ > ABQ (ดังตารางที่ 4.2) ที่พันธะ X-H อนุพันธ์ MBQ มีความยาวพันธะมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 2.111 1.869 1.022 1.016 และ 0.992 Å ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MBQ ABQ MABQ BCABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ MBQ > ABQ > MABQ > BCABQ > HBQ (ดังตารางที่ 4.2) และที่พันธะ C-X อนุพันธ์ ABQ มีความยาวพันธะมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะดังนี้ 1.459 1.378 1.377 1.361 และ 1.342 Å ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ ABQ MABQ MBQ BCABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ ABQ > MABQ > MBQ > BCABQ > HBQ (ดังตารางที่ 4.2)

โครงสร้างทิวโทเมอ (Tautomer form) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) พบว่าที่พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (H...N) โครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดในสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) ทำให้ทราบข้อมูลของตำแหน่งแต่ละอะตอมโดยอนุพันธ์ BCABQ มีความยาวพันธะมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะ 1.819 1.479 1.040 1.040 และ 1.000 Å ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ BCABQ MQBQ ABQ HBQ และ MBQ ทำให้สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ BCABQ > MQBQ > ABQ > HBQ > MBQ (ดังตารางที่ 4.2) และที่พันธะ X-H อนุพันธ์ MBQ มีความยาวพันธะมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 1.969 1.782 1.712 1.115 Å และ 1.000 Å ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MBQ ABQ HBQ MABQ และ BCABQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ MBQ > ABQ > HBQ > MABQ > BCABQ และที่พันธะ C-X อนุพันธ์ ABQ มีความยาวพันธะมากที่สุด ซึ่งมีความยาวพันธะดังนี้ 1.459 1.412 1.359 1.338 และ 1.268 Å ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ ABQ MABQ MBQ BCABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ ABQ > MABQ > MBQ > BCABQ > HBQ (ดังตารางที่ 4.2)

ตารางที่ 4.2 ตารางสรุปความยาวพันธะของโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างความยาวพันธะของสองสถานะ ( $S_1-S_0$ )

ความยาวพันธะ (Å)	สถานะพื้น ( $S_0$ )			สถานะการกระตุ้น ( $S_1$ )			$S_1-S_0$		
	H...N	X-H	C-X	H...N	X-H	C-X	H...N	X-H	C-X
MBQ	1.021	2.111	1.377	1.000	1.969	1.355	-0.021	-0.142	-0.022
HBQ	1.709	0.992	1.342	1.040	1.712	1.268	-0.669	0.721	-0.074
ABQ	1.020	1.869	1.459	1.040	1.782	1.459	0.020	-0.087	0.001
MABQ	1.807	1.022	1.378	1.479	1.115	1.412	-0.328	0.094	0.034
BCABQ	1.845	1.016	1.361	1.819	1.000	1.338	-0.025	-0.016	-0.024

เมื่อทำการเปรียบเทียบความต่างของพลังงานที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ โดยเริ่มจากบริเวณพันธะ H...N สามารถเรียงได้ดังนี้ HBQ > MABQ > BCABQ > MBQ > ABQ ซึ่งมีความต่างดังนี้ 0.669 0.328 0.025 0.021 และ 0.020 Å ตามลำดับ และที่บริเวณพันธะ X-H ได้ดังนี้ 0.721 0.142 0.094 .0.087 และ 0.016 Å ตามลำดับและที่บริเวณพันธะ C-X ได้ดังนี้ 0.074 0.034 0.024 0.022 และ 0.001 Å ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.2)

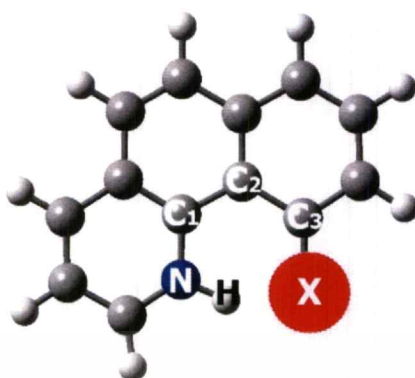
จากผลของความยาวพันธะไฮโดรเจนซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่สามารถนำมาใช้อธิบายที่ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) โดยถ้าความยาวพันธะไฮโดรเจนมีแนวโน้มสั้นลงอาจส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลมีมากขึ้น จึงอาจส่งผลให้เป็นปัจจัยที่ทำให้ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่สถานะกระตุ้นใช้พลังงานน้อยหรือส่งผลต่อระดับพลังงานกระตุ้น และสามารถทำให้อะตอมไฮโดรเจนจากตัวให้โปรตอนไปยังตัวรับโปรตอนได้ง่ายจึงสามารถใช้อธิบายการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ [3,5,7-8]

#### 4.1.1.2 ผลของมุมพันธะ

##### 4.1.1.2.1 ผลของมุมพันธะของโครงสร้างนอร์มอล

(Normal form)

มุมพันธะเป็นปัจจัยหนึ่งซึ่งอาจสามารถนำมาใช้อธิบายความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้โดยทำการวัดมุมพันธะที่มุมพันธะ XHN และ C(3)XH (กำหนดให้ X = C O และ N) ซึ่งหลังจากการคำนวณได้ผลออกมา ดังตารางที่ 4.3 และตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 แสดงตัวอย่างโมเลกุลของโครงสร้างที่ทำการวัดมุมพันธะที่ตำแหน่ง XHN และ CXH (กำหนดให้ X = C O และ N)

โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) ของพบว่าที่มุมพันธะ XHN ของอนุพันธ์ HBQ มีมุมพันธะกว้างมากที่สุด เนื่องจากที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) อนุพันธ์ HBQ ได้มีการปรับโครงสร้างให้เสถียรที่สุด ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 148.5 136.8 136.0 132.2 และ 91.0 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ HBQ MABQ BCABQ ABQ และ MBQ สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ HBQ > MABQ > BCABQ > ABQ > MBQ (ดังตารางที่ 4.3) และที่มุมพันธะ CXH อนุพันธ์ MBQ มีมุมพันธะมากที่สุดซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 117.1 117.1 115.4 115.1 และ 35.4 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MBQ ABQ BCABQ MABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ MBQ = ABQ > BCABQ > MABQ > HBQ (ดังตารางที่ 4.3)

โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) พบว่าที่มุมพันธะ XHN อนุพันธ์ MABQ มีมุมพันธะมากที่สุด ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 145.2 144.5 141.6 140.4 และ 91.8 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MABQ BCABQ HBQ ABQ และ MBQ สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ MABQ > BCABQ > HBQ > ABQ > MBQ (ดังตารางที่ 4.3) และที่มุมพันธะ CXH อนุพันธ์ ABQ มีมุมพันธะมากที่สุด ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 114.4 111.9 111.7 111.5 และ 103.4 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ ABQ BCABQ MABQ MBQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ ABQ > BCABQ > MABQ > MBQ > HBQ (ดังตารางที่ 4.3)

ตารางที่ 4.3 ตารางสรุปมุมพันธะของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างมุมพันธะของสองสถานะ ( $S_1-S_0$ )

มุมพันธะ (องศา)	สถานะพื้น ( $S_0$ )		สถานะกระตุ้น ( $S_1$ )		$S_1-S_0$	
	XHN	CXH	XHN	CXH	XHN	CXH
MBQ	91.0	117.1	91.8	111.5	0.8	-5.6
HBQ	148.5	35.4	141.6	103.4	-6.9	67.9
ABQ	132.2	117.1	140.4	114.4	8.2	-2.7
MABQ	136.8	115.1	145.2	111.7	8.4	-3.5
BCABQ	136.0	115.4	144.5	111.9	8.5	-3.4

เมื่อทำการเปรียบเทียบความต่างของมุมพันธะที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยของบริเวณ XHN ได้ดังนี้ BCABQ > MABQ > ABQ > HBQ > MBQ ซึ่งมีค่าความต่างของมุมพันธะดังนี้ 8.5 8.4 8.2 6.9 และ 0.8 องศา ตามลำดับ และที่บริเวณ CXH สามารถเรียงความต่างของมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ HBQ > MBQ > MABQ > BCABQ > ABQ ซึ่งมีค่าต่างของมุมพันธะดังนี้ 67.9 5.6 3.5 3.4 และ 2.7 องศา ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.3)

#### 4.1.1.2.2 ผลของมุมพันธะของโครงสร้างทัวโทเมอ

##### (Tautomer form)

โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่าที่มุมพันธะ XHN ของอนุพันธ์ HBQ มีค่ามุมพันธะมากที่สุด ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 148.4 139.1 138.5 136.9 และ 130.2 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ HBQ BCABQ ABQ MABQ และ MBQ สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อย ได้ดังนี้ HBQ > BCABQ > ABQ > MABQ > MBQ (ดังตารางที่ 4.4) และที่มุมพันธะ CXH อนุพันธ์ MABQ มีมุมพันธะมากที่สุด ซึ่งมีค่ามุมพันธะเท่ากับ 115.1 107.1 102.4 99.9 และ 90.3 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MABQ HBQ BCABQ ABQ และ MBQ สามารถเรียงลำดับความยาวพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ MABQ > HBQ > BCABQ > ABQ > MBQ (ดังตารางที่ 4.4)

โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) พบว่าที่มุมพันธะ XHN อนุพันธ์ MABQ มีมุมพันธะมากที่สุด ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 145.2 142.4 141.6 134.6 และ 129.0 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MABQ ABQ HBQ BCABQ และ MBQ สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้ MABQ > ABQ > HBQ > BCABQ > MBQ (ดังตารางที่ 5) และที่มุมพันธะ CXH อนุพันธ์ BCABQ มีมุมพันธะมากที่สุด ซึ่งมีมุมพันธะเท่ากับ 120.0 111.7 104.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

108.4 และ 99.3 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ BCABQ MABQ MBQ HBQ และ ABQ สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $BCABQ > MABQ > MBQ > HBQ > ABQ$  (ดังตารางที่ 4.4)

**ตารางที่ 4.4** ตารางสรุปมุมพันธะของโครงสร้างทวิโทเมอ (Tautomer form) ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างมุมพันธะของสองสถานะ ( $S_1-S_0$ )

มุมพันธะ (องศา)	สถานะพื้น ( $S_0$ )		สถานะกระตุ้น ( $S_1$ )		$S_1-S_0$	
	XHN	CXH	XHN	CXH	XHN	CXH
MBQ	130.2	90.3	129.0	104.8	-1.2	14.5
HBQ	148.4	107.1	141.6	103.4	-6.8	-3.7
ABQ	138.5	99.9	142.4	99.3	4.0	-0.7
MABQ	136.9	115.1	145.2	111.7	8.4	-3.5
BCABQ	139.1	102.4	134.6	120.0	-4.6	17.6

เมื่อทำการเปรียบเทียบความต่างของมุมพันธะที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) สามารถเรียงลำดับมุมพันธะจากมากไปน้อยของบริเวณ XHN ได้ดังนี้  $MABQ > HBQ > BCABQ > ABQ > MBQ$  ซึ่งมีค่าความต่างของมุมพันธะดังนี้ 8.4 6.8 4.6 4.0 และ 1.2 องศา ตามลำดับ และที่บริเวณ CXH สามารถเรียงความต่างของมุมพันธะจากมากไปน้อยได้  $BCABQ > MBQ > HBQ > MABQ > ABQ$  ซึ่งมีค่าต่างของมุมพันธะดังนี้ 17.6 14.5 3.7 3.5 และ 0.7 องศา ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.4)

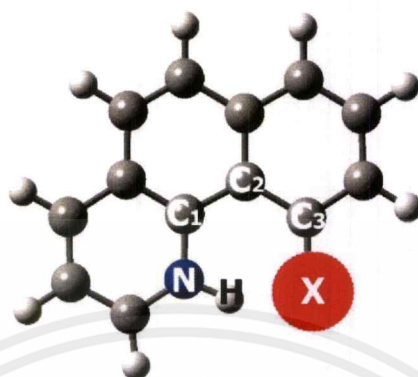
จากผลของมุมพันธะสามารถอธิบายได้ว่าโครงสร้างที่จะเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ขึ้นได้ดี ฉะนั้นควรจะมิมุมพันธะเข้าใกล้มุม 90 และ 180 องศา ซึ่งเป็นมุมที่เอื้อต่อการทำให้อะตอมไฮโดรเจนของหมู่ให้โปรตอนเคลื่อนที่ไปยังหมู่รับโปรตอนได้สะดวกขึ้นจะทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้สะดวกเนื่องจากที่มุม 90 และ 180 องศา นั้นระยะห่างของพันธะไฮโดรเจนอยู่ระหว่างไฮโดรเจนของตัวให้โปรตอนและตัวรับโปรตอนอยู่ในระนาบเดียวกันและอยู่ใกล้กันที่สุด [3,5,8]

#### 4.1.1.3 ผลของมุมไดฮีดรัล

มุมไดฮีดรัลเป็นหนึ่งในปัจจัยหนึ่ง ซึ่งอาจสามารถนำมาใช้อธิบายความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้โดยทำการวัดมุมไดฮีดรัล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่ตำแหน่ง C(3)C(2)C(1)N C(2)C(1)XH และ C(1)C(2)C(3)X (กำหนดให้ X = C O และ N) ซึ่งหลังจากการคำนวณได้ผลออกมา ดังตารางที่ 4.5 และตารางที่ 4.6



ภาพที่ 4.5 แสดงตัวอย่างโมเลกุลโครงสร้างที่ทำการวัดมุมไดฮีดรัลที่ตำแหน่ง C(3)C(2)C(1)N C(2)C(1)XH และ C(1)C(2)C(3)X (กำหนดให้ X = C O และ N)

#### 4.1.1.3.1 ผลของมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างนอร์มอล

(Normal form)

โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่าที่มุมไดฮีดรัล CCCN ของอนุพันธ์ ABQ มีมุมพันธะมากที่สุด ซึ่งมีมุมไดฮีดรัลเท่ากับ 1.0 0.9 0.0 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ ABQ BCABQ MABQ HBQ และ MBQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อย ได้ดังนี้  $ABQ > BCABQ > MABQ = HBQ = MBQ$  (ดังตารางที่ 4.5) ที่มุมไดฮีดรัล CCXH อนุพันธ์ MBQ มีมุมไดฮีดรัลมากที่สุด ซึ่งมีมุมไดฮีดรัลเท่ากับ 59.1 9.9 6.4 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MBQ ABQ BCABQ MABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MBQ > ABQ > BCABQ > MABQ = HBQ$  (ดังตารางที่ 4.5) และที่มุมไดฮีดรัล CCCX อนุพันธ์ ABQ มีมุมไดฮีดรัลมากที่สุด 3.4 1.9 0.0 0.0 และ 0.0 ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ ABQ BCABQ MBQ HBQ และ MBQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $ABQ > BCABQ > MBQ = HBQ = MBQ$  ซึ่งมีมุมไดฮีดรัลเท่ากับ (ดังตารางที่ 4.5)

โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) พบว่าที่มุมไดฮีดรัล CCCN อนุพันธ์ BCABQ มีมุมตีดัลมากที่สุด ซึ่งมีมุมไดฮีดรัลเท่ากับ 0.9 0.0 0.0 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ BCABQ MABQ ABQ HBQ และ MBQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $BCABQ > MABQ = ABQ = HBQ = MBQ$  (ดังตารางที่ 4.5) ที่มุมพันธะ CCXH อนุพันธ์ MBQ มีมุมไดฮีดรัลมากที่สุด ซึ่งมีมุมไดฮีดรัลดังนี้ 58.3 0.9 0.1 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MBQ BCABQ HBQ ABQ และ MABQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MBQ > BCABQ > HBQ > ABQ = MABQ$  (ดังตารางที่ 4.5) และที่มุมพันธะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CCCX อนุพันธ์ BCABQ มีมุมไดฮีดรัลมากที่สุด ซึ่งมีมุมไดฮีดรัลเท่ากับ 0.3 0.1 0.0 0.0 และ 0.0 ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ BCABQ HBQ MBQ ABQ และ MABQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $BCABQ > HBQ > MBQ = ABQ = MABQ$  (ดังตารางที่ 4.5)

ตารางที่ 4.5 ตารางสรุปมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างมุมไดฮีดรัลของสองสภาวะ ( $S_1-S_0$ )

มุมไดฮีดรัล (องศา)	สภาวะพื้น ( $S_0$ )			สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ )			$S_1-S_0$		
	CCCN	CCXH	CCCX	CCCN	CCXH	CCCX	CCCN	CCXH	CCCX
MBQ	0.0	59.1	0.0	0.0	58.3	0.0	0.0	-0.9	0.0
HBQ	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.0	-0.1	0.0
ABQ	-1.0	9.9	-3.4	0.0	0.0	0.0	1.0	-9.9	3.4
MABQ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BCABQ	-0.9	6.4	-1.9	-0.3	0.9	-0.3	0.5	-5.6	1.6

เมื่อทำการเปรียบเทียบความต่างของมุมไดฮีดรัลที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) และสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลในโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) จากมากไปน้อยของมุมไดฮีดรัล CCCN ได้ดังนี้  $ABQ > BCABQ > MABQ = HBQ = MBQ$  ซึ่งมีค่าความต่างของมุมไดฮีดรัลดังนี้ 1.0 0.5 0.0 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ และที่บริเวณ CCXH สามารถเรียงความต่างของมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $ABQ > BCABQ > MBQ > HBQ > MABQ$  ซึ่งมีค่าต่างของมุมพันธะดังนี้ 9.9 5.6 0.9 0.1 และ 0.0 องศา ตามลำดับ และที่บริเวณ CCCX สามารถเรียงความต่างของมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $ABQ > BCABQ > MABQ > HBQ > MBQ$  ซึ่งมีค่าต่างของมุมพันธะดังนี้ 3.4 1.6 0.0 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.5)

#### 4.1.1.3.2 ผลของมุมไดฮีดรัลของโครงสร้างทัวโมเมอ

(Tautomer form)

โครงสร้างทัวโมเมอ (Tautomer form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่าที่มุมไดฮีดรัล CCCN ของอนุพันธ์ MBQ มีมุมพันธะมากที่สุด ซึ่งมีมุมไดฮีดรัลเท่ากับ 3.4 1.4 0.0 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MBQ MABQ ABQ BCABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อย ได้ดังนี้  $MBQ > MABQ > ABQ = BCABQ = HBQ$  (ดังตารางที่ 4.6) ที่มุมไดฮีดรัล CCXH อนุพันธ์ MBQ มีมุมไดฮีดรัลมากที่สุด ซึ่งมีมุมไดฮีดรัลเท่ากับ 17.5 8.4 0.0 0.0 และ 0.0 องศา สำหรับอนุพันธ์ MBQ MABQ ABQ BCABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรัลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MBQ > MABQ > ABQ = BCABQ = HBQ$  ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.6) และที่มุม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดฮีดรอล CCCX อนุพันธ์ MBQ มีมุมไดฮีดรอลมากที่สุด ซึ่งมีมุมไดฮีดรอลเท่ากับ 19.5 1.4 0.0 0.0 และ 0.0 ตามลำดับ สำหรับอนุพันธ์ MBQ MABQ ABQ BCABQ และ HBQ สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรอลจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MBQ > MABQ > ABQ = BCABQ = HBQ$  (ดังตารางที่ 4.6)

โครงสร้างทวิโมเมอ (Tautomer form) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) ทำให้ทราบว่าโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดในสภาวะกระตุ้นเราทราบข้อมูลของตำแหน่งแต่ละอะตอมทำให้ทราบว่าโครงสร้างทุกโครงสร้างมีมุมไดฮีดรอลเป็น 0 องศา

ตารางที่ 4.6 ตารางสรุปมุมไดฮีดรอลของโครงสร้างทวิโมเมอ (Tautomer form) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) และความต่างมุมไดฮีดรอลของสองสภาวะ ( $S_1-S_0$ )

มุม ไดฮีดรอล (องศา)	สภาวะพื้น ( $S_0$ )			สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ )			$S_1-S_0$		
	CCCN	CCXH	CCCX	CCCN	CCXH	CCCX	CCCN	CCXH	CCCX
MBQ	3.4	17.5	19.5	0.0	0.0	0.0	-3.4	-17.5	-19.5
HBQ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ABQ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MABQ	-1.4	8.4	-1.4	0.0	0.0	0.0	1.4	-8.4	1.4
BCABQ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

เมื่อทำการเปรียบเทียบความต่างของมุมไดฮีดรอลที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) และสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) สามารถเรียงลำดับมุมไดฮีดรอลของอนุพันธ์จากมากไปน้อยของบริเวณ CCCN ได้  $MBQ > MABQ > ABQ = BCABQ = HBQ$  ซึ่งมีค่าความต่างของมุมไดฮีดรอล ดังนี้ 3.4 1.4 0.0 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.6) และที่มุมไดฮีดรอล CCXH สามารถเรียงความต่างมุมไดฮีดรอลของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MBQ > MABQ > ABQ = BCABQ = HBQ$  ซึ่งมีค่าต่างของมุมพันธะ ดังนี้ 17.5 8.4 0.0 0.0 และ 0.0 องศา ตามลำดับ และที่บริเวณ CCCX สามารถเรียงความต่างมุมไดฮีดรอลของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MBQ > MABQ > ABQ = BCABQ = HBQ$  ซึ่งมีค่าต่างของมุมพันธะดังนี้ 19.5 1.4 0.0 0.0 และ 0.0 ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.6)

จากผลของมุมไดฮีดรอลนั้นสามารถอธิบายความสามารถที่อาจจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่ายขึ้นเช่นเดียวกับมุมพันธะเนื่องจากมุมไดฮีดรอลนั้น คือ ระนาบของอะตอมไฮโดรเจนตัวให้โปรตอนและผู้รับโดยถ้ามีระนาบเป็น 0 องศา คือ โครงสร้างที่มีผลของความเกะกะน้อยที่สุดทำให้ระยะห่างระหว่างพันธะไฮโดรเจนใกล้กันที่สุดเนื่องจากระนาบที่บิดเบี้ยวไปจะส่งผลให้ระยะห่างของพันธะไฮโดรเจนมากขึ้น

ในการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) และโครงสร้างทัวโมเมอ (Tautomer form) ที่ประกอบด้วยอนุพันธ์อย่างละทั้ง 5 ระบบ เมื่อพิจารณาในเรื่องของความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัลในสภาวะกระตุ้น พบว่าโครงสร้างทัวโมเมอ (Tautomer form) มีความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัลที่แตกต่างกับโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่เกิดขึ้นหลังจากโครงสร้างนอร์มัลเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) เกิดเป็นโครงสร้างใหม่หรือโครงสร้างทัวโมเมอ (Tautomer form) ทำให้ระยะพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัลเปลี่ยนไปเนื่องจากการเปลี่ยนตำแหน่งของโปรตอนของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลจากตัวให้โปรตอนมาทำพันธะกับตัวรับโปรตอนจึงเกิดเป็นพันธะใหม่ทำให้โครงสร้างมีการจัดเรียงตัวเพื่อทำให้โครงสร้างเสถียรที่สภาวะกระตุ้น ดังนั้นความยาวพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัลของโมเลกุลในโครงสร้างทัวโมเมอ (Tautomer form) จึงเปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ทำให้สามารถบอกความเสถียรของโครงสร้างได้จากพารามิเตอร์ของ ความยาวพันธะ มุมพันธะ และ มุมไดฮีดรัล เป็นต้น [1-8]

จากการศึกษาผลของความยาวพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล ของอนุพันธ์ทั้ง 5 ระบบ ที่ได้แสดงไปข้างต้นทำให้สามารถอธิบายเชิงโครงสร้างและอิทธิพลที่อาจจะส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT)

หากความยาวพันธะไฮโดรเจนยาวขึ้น หมายถึงระยะห่างระหว่างตัวให้โปรตอนและตัวรับโปรตอนรับห่างกันและความแข็งแรงของพันธะตัวให้โปรตอนมีมาก ทำให้อะตอมของไฮโดรเจนหลุดยาก จึงอาจจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ยากขึ้น ถ้าความยาวพันธะไฮโดรเจนสั้นอาจส่งผลให้อาจจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่าย เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนสั้นหรือพันธะของตัวให้โปรตอนมีความแข็งแรงน้อยจึงง่ายต่อการที่อะตอมไฮโดรเจนจะหลุดข้ามจากตัวให้โปรตอนไปยังตัวรับโปรตอน และถ้ามุมพันธะของบริเวณ XHN อยู่ที่ 90 หรือ 180 องศา อาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่ายขึ้นเนื่องจากที่มุม 90 และ 180 องศา นั้นระยะห่างของพันธะไฮโดรเจนของตัวให้และตัวรับโปรตอนจะอยู่ใกล้กันมากที่สุด ทำให้เป็นไปตามผลของระยะของพันธะที่ถ้าพันธะไฮโดรเจนสั้นก็อาจจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่ายขึ้นส่วนถ้ามุมพันธะของบริเวณ XHN มากกว่า 90 องศา หรือ 180 องศา อาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ยากขึ้นอันเนื่องมาจากอะตอมของไฮโดรเจนของตัวให้โปรตอนจะอยู่ห่างจากตัวรับโปรตอนมากขึ้นเมื่อเทียบกับที่มุม 90 และ 180 องศา และถ้ามุมไดฮีดรัลของบริเวณ CCXH มีมุมระนาบเข้าใกล้ 0 องศา อาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่ายขึ้นเนื่องจากระนาบของพันธะถ้ามีความแบนราบจะทำให้ระยะห่างของพันธะไฮโดรเจนสั้นที่สุดจึงอาจสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีเนื่องจากความบิดเบี้ยวจะทำให้ระยะห่างของพันธะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจนมากขึ้นจึงขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ยากขึ้น [1-8]

## 4.2 สเปกตรัมของการดูดกลืนและการคายแสง (Absorption and emission spectra)

### 4.2.1 สเปกตรัม UV/Vis ของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form)

ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) ได้ถูกนำมาพิจารณาพารามิเตอร์ที่สนใจคือสเปกตรัม UV/Vis โดยทำการศึกษาเฉพาะโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) เท่านั้น เนื่องจากต้องการพิจารณาพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นด้วยแสงสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ซึ่งค่าสเปกตรัม UV/Vis อาจสามารถนำไปทำนายความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ และสรุปอยู่ในตารางที่ 4.7 [1-8]

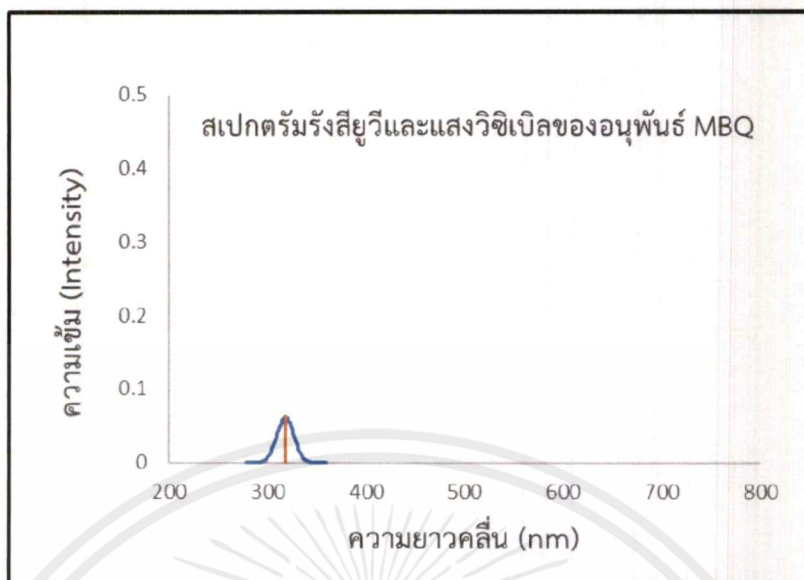
ตารางที่ 4.7 ตารางสรุปการคำนวณการดูดกลืนพลังงานของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form)

สารประกอบอนุพันธ์	สภาวะ	การคายพลังงาน (eV, nm)	ความเข้มของพลังงาน	ร้อยละการกระจาย
MBQ	$S_1 \rightarrow S_0$	3.89 / 318	0.06	H $\rightarrow$ L (82%)
HBQ	$S_1 \rightarrow S_0$	3.39 / 365	0.12	H $\rightarrow$ L (85%)
ABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	3.17 / 390	0.11	H $\rightarrow$ L (82%)
MABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	3.04 / 407	0.10	H $\rightarrow$ L (81%)
BCABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	3.08 / 402	0.10	H $\rightarrow$ L (81%)

#### 4.2.1.1 อนุพันธ์ MBQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ MBQ ดังภาพที่ 4.6 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 3.89 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 318 nm และมีความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.06 (ดังตารางที่ 4.7) จะสังเกตว่าสเปกตรัม UV/Vis ที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าสเปกตรัมคลื่นของอนุพันธ์ ABQ และอนุพันธ์ HBQ อาจเป็นหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลทำให้อนุพันธ์ MBQ สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ดีกว่าอนุพันธ์ ABQ และ อนุพันธ์ HBQ

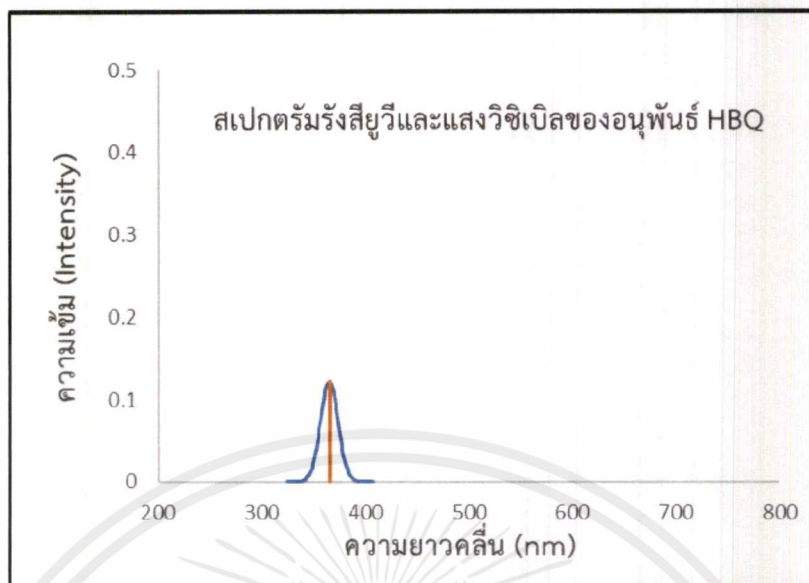
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.6 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ MBQ

#### 4.2.1.2 อนุพันธ์ HBQ

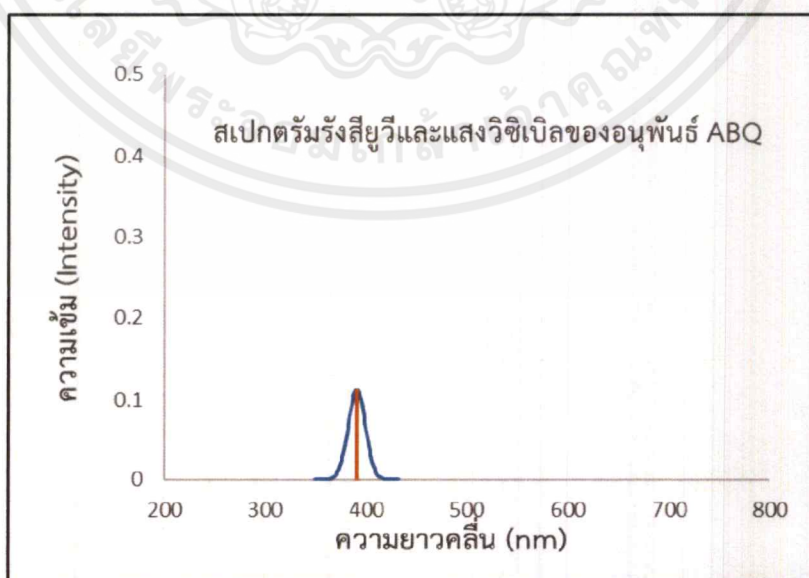
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ HBQ ดังภาพที่ 4.7 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 3.39 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 365 nm และมีความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.12 (ดังตารางที่ 4.7) จะสังเกตว่าสเปกตรัม UV/Vis ที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าสเปกตรัมคลื่นของอนุพันธ์ ABQ อาจเป็นหนึ่งในปัจจัยที่ส่งผลทำให้อนุพันธ์ HBQ สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ดีกว่าอนุพันธ์ ABQ



ภาพที่ 4.7 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ HBQ

#### 4.2.1.3 อนุพันธ์ ABQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ ABQ ดังภาพที่ 4.8 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 3.17 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 390 nm และมีความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.11 (ดังตารางที่ 4.7) จะสังเกตว่าสเปกตรัม UV/Vis ที่มีความยาวคลื่นมากกว่าอนุพันธ์ MBQ และอนุพันธ์ HBQ ซึ่งอาจส่งผลให้อนุพันธ์ ABQ เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ยากกว่าอนุพันธ์ MBQ และอนุพันธ์ HBQ

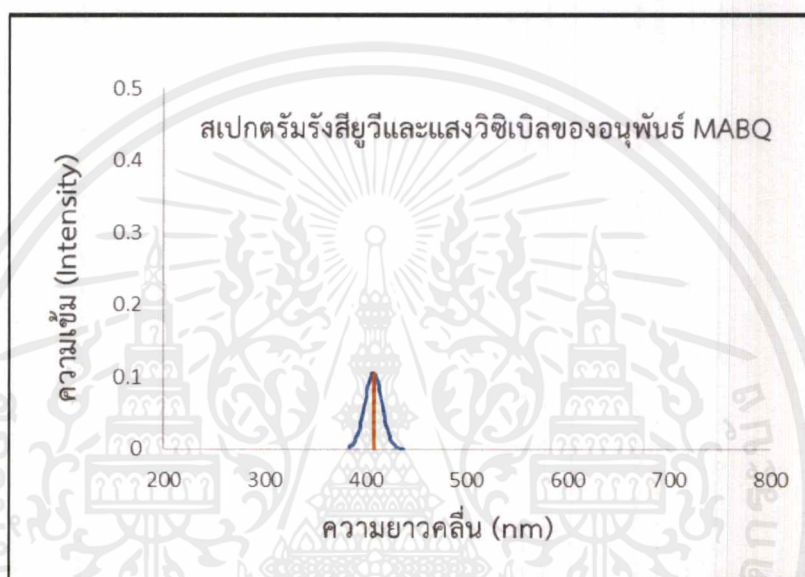


ภาพที่ 4.8 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ ABQ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.1.4 อนุพันธ์ MABQ

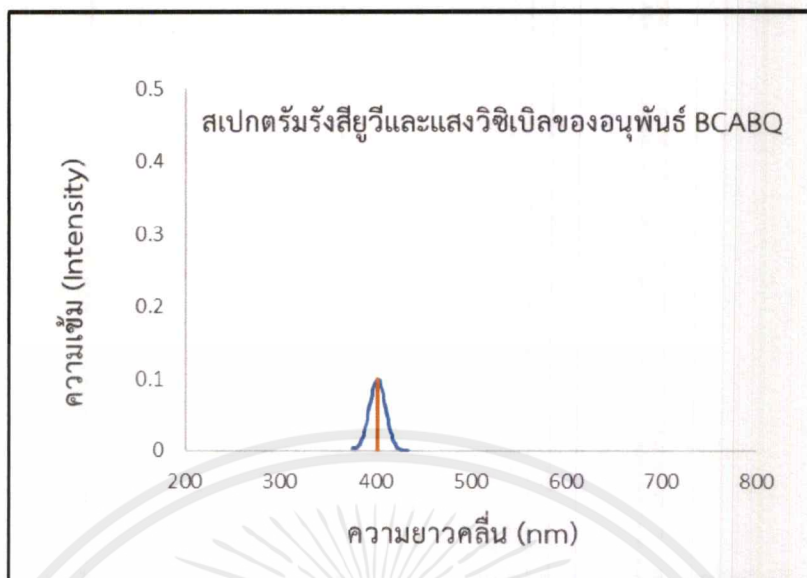
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ MABQ ดังภาพที่ 4.9 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 3.04 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 407 nm และมีความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.10 (ดังตารางที่ 4.7) จะสังเกตว่าสเปกตรัม UV/Vis ที่มีความยาวคลื่นมากกว่าอนุพันธ์ ABQ



ภาพที่ 4.9 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ MABQ

#### 4.2.1.5 อนุพันธ์ BCABQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ BCABQ ดังภาพที่ 4.10 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการดูดกลืนพลังงานเท่ากับ 3.08 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 402 nm และมีความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.10 (ดังตารางที่ 4.7) จะสังเกตว่าสเปกตรัม UV/Vis ที่มีความยาวคลื่นมากกว่าอนุพันธ์ ABQ



ภาพที่ 4.10 สเปกตรัม UV/Vis โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ BCABQ

จากผลข้างต้นของอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 MBQ HBQ และ ABQ จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 318 365 390 nm ตามลำดับ ซึ่งสามารถเรียงลำดับความยาวคลื่นของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $ABQ > HBQ > MBQ$  ซึ่งหมายความว่าอนุพันธ์ทั้ง 3 ระบบ สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ ดังนั้นเมื่อเทียบความสามารถในเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) กับอนุพันธ์ในกลุ่มที่ 1 พบว่าอนุพันธ์ ABQ มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ยากที่สุด ดังนั้นเราจึงทำการปรับปรุงอนุพันธ์ ABQ เพื่อหวังให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่ายยิ่งขึ้นของอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 จึงเกิดเป็นอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 โดยการเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) เพื่อให้อนุพันธ์กลุ่ม ABQ สามารถเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้ง่ายขึ้นโดยจากผลข้างต้นของอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ABQ MABQ และ BCABQ จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 390 407 402 nm ตามลำดับ ซึ่งสามารถเรียงลำดับความยาวคลื่นของอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MABQ > BCABQ > ABQ$  [1-2,5]

#### 4.2.2 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) และโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form)

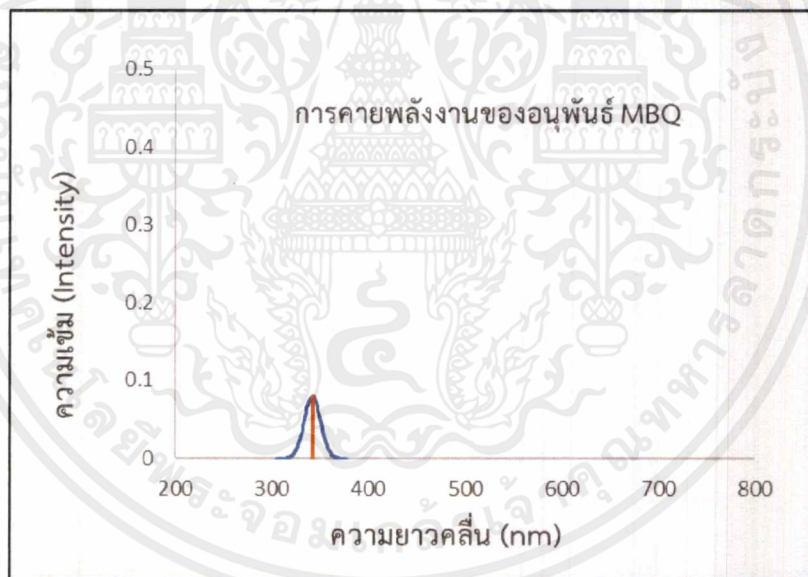
ผลการคำนวณโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-311G\*\* โดยโปรแกรม Gaussian09 โครงสร้างที่ได้จากการ Optimization ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) ได้ถูกนำมาพิจารณาพารามิเตอร์ที่สนใจคือการคายพลังงาน โดยทำการศึกษาโครงสร้างนอร์มัล (Normal form)

และโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ซึ่งค่าการคายพลังงานอาจสามารถนำไปทำนายความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น [1-8]

**4.2.2.2 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ประกอบด้วยอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 ได้แก่ MBQ HBQ ABQ และอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 คือ ABQ MABQ BCABQ**

#### 4.2.1.2.1 อนุพันธ์ MBQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ MBQ ดังภาพที่ 4.11 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 3.62 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 342 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.08 (ดังตารางที่ 4.8) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ MBQ มีสเปกตรัมการคายพลังงานที่มากกว่าสเปกตรัมการดูดพลังงาน 24 nm

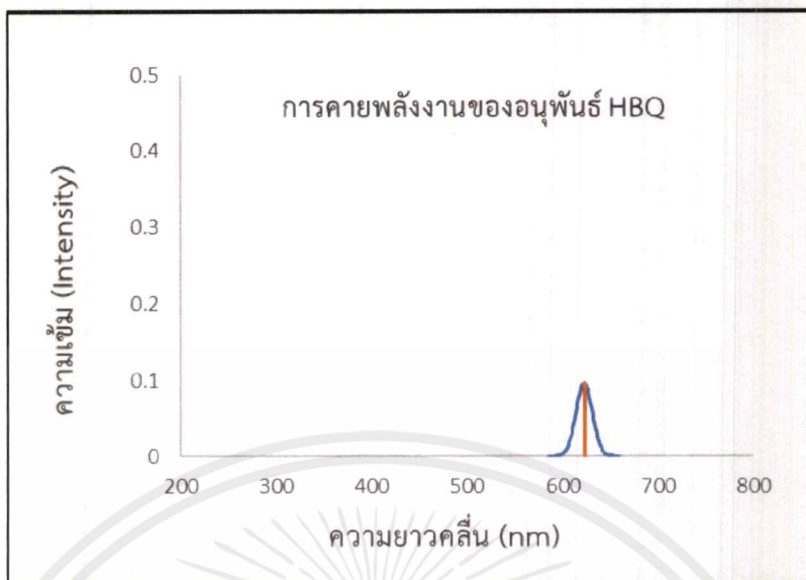


ภาพที่ 4.11 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ MBQ

#### 4.2.1.2.2 อนุพันธ์ HBQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ HBQ ดังภาพที่ 4.12 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 1.99 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 622 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.10 (ดังตารางที่ 4.8) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ HBQ มีสเปกตรัมการคายพลังงานที่มากกว่าสเปกตรัมการดูดพลังงาน 257 nm

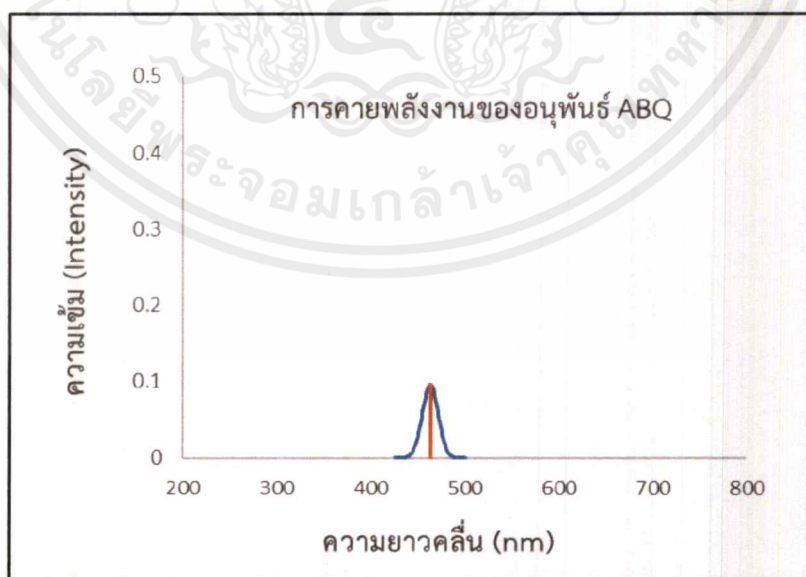
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.12 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ HBQ

#### 4.2.1.2.3 อนุพันธ์ ABQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ ABQ ดังภาพที่ 4.13 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 2.68 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 462 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.10 (ดังตารางที่ 4.8) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ ABQ มีสเปกตรัมการคายพลังงานที่มากกว่าสเปกตรัมการดูดพลังงาน 72 nm

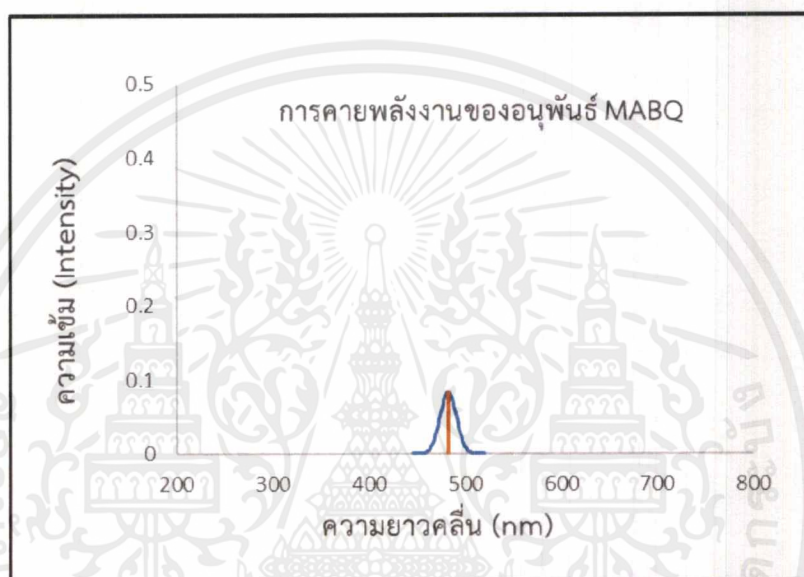


ภาพที่ 4.13 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ ABQ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.1.2.4 อนุพันธ์ MABQ

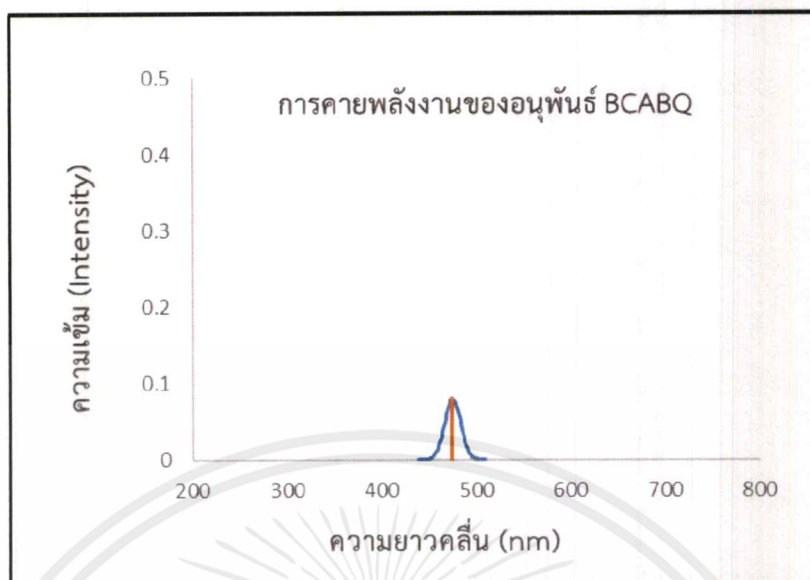
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ MABQ ดังภาพที่ 4.14 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 2.57 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 482 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.08 (ดังตารางที่ 4.8) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ MABQ มีสเปกตรัมการคายพลังงานที่มากกว่าสเปกตรัมการดูดพลังงาน 75 nm



ภาพที่ 4.14 การคายพลังงานโครงสร้างออร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ MABQ

#### 4.2.1.2.5 อนุพันธ์ BCABQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ BCABQ ดังภาพที่ 4.15 พบว่า มีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 2.61 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 474 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.08 (ดังตารางที่ 4.8) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ BCABQ มีสเปกตรัมการคายพลังงานที่มากกว่าสเปกตรัมการดูดพลังงาน 72 nm



ภาพที่ 4.15 การคายพลังงานโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ของอนุพันธ์ BCABQ

พิจารณาการคายพลังงานของอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 MBQ HBQ ABQ (ดังตารางที่ 4.8) สามารถเรียงระดับการคายพลังงานในสภาวะพื้น ( $S_0$ ) จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $HBQ > ABQ > MBQ$  จึงพบว่าการคายพลังงาน และค่าความเข้ม (Intensity) มีผลสอดคล้องกับภาพที่ 4.16

พิจารณาการคายพลังงานของอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ABQ MABQ BCABQ (ดังตารางที่ 4.8) สามารถเรียงระดับการคายพลังงานในสภาวะพื้น ( $S_0$ ) จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MABQ > BCABQ > ABQ$  จึงพบว่าการเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) ลงไปในอนุพันธ์อาจจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่ายยิ่งขึ้นโดยจะพบว่าอนุพันธ์ MABQ และอนุพันธ์ BCABQ จะมีสเปกตรัมการดูดและคายพลังงานเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับอนุพันธ์ ABQ เรียกว่าการเกิด Red shift และพบว่ามีความเข้ม (Intensity) สอดคล้องกับภาพที่ 4.16 เมื่อเปรียบเทียบทั้งอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 MBQ HBQ ABQ และอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ABQ MABQ BCABQ (ดังตารางที่ 4.8) สามารถเรียงระดับการคายพลังงานในสภาวะพื้น ( $S_0$ ) ทั้ง 2 กลุ่มอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $HBQ > ABQ > MABQ > BCABQ > MBQ$  สอดคล้องกับภาพที่ 4.16

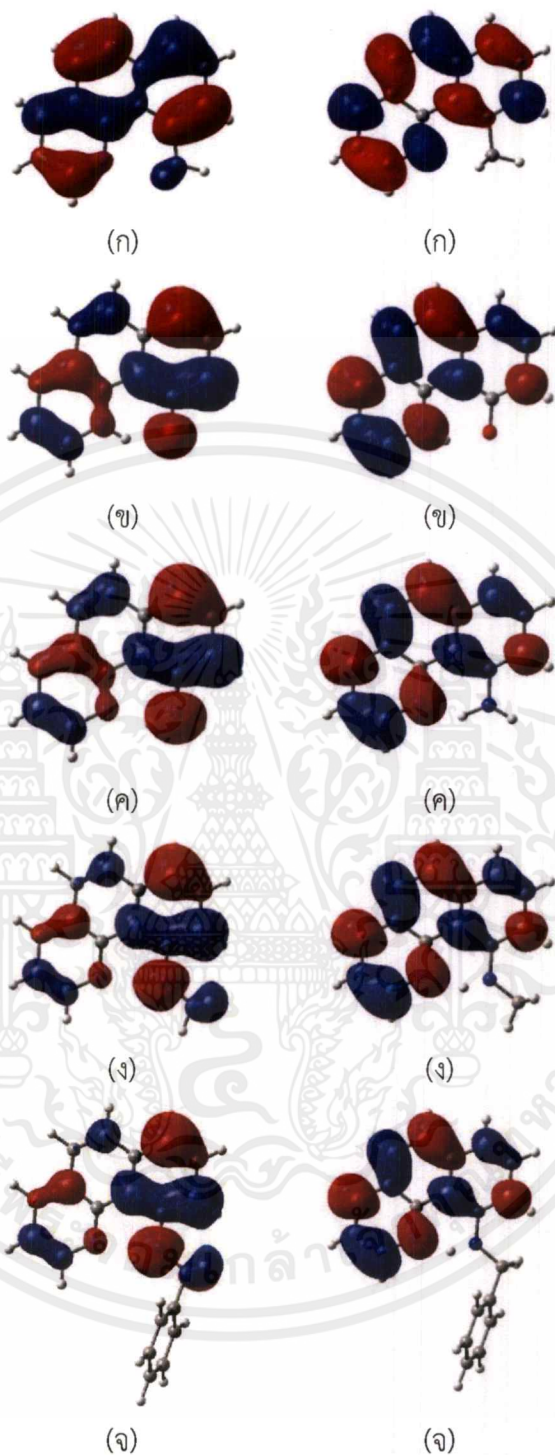
เมื่อพิจารณาอนุพันธ์ทั้ง 2 กลุ่มที่ประกอบด้วย MBQ HBQ ABQ MABQ และ BCABQ ของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ในสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) พบการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่บริเวณ Highest occupied molecular orbital (HOMO) ไปยังบริเวณ Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) จะมีการรวมตัวของกลุ่มอิเล็กตรอนหนาแน่น ณ บริเวณตัวให้โปรตอน (ร้อยละการกระจาย) เท่ากับ 84 82 69 70 และ 70% สำหรับอนุพันธ์ MBQ HBQ ABQ MABQ และ BCABQ ตามลำดับ สามารถเรียงความหนาแน่นของกลุ่มอิเล็กตรอนจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $MBQ > HBQ > ABQ > MABQ = BCABQ$  ซึ่งสอดคล้องกับตารางที่ 4.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่วารณใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลภายในโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) พบว่าใน HOMO จะมีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนอยู่ในโครงสร้างทุกบริเวณแต่เมื่อศึกษาที่บริเวณ LUMO กลับพบว่าอิเล็กตรอนจะขยับเข้าไปกระจายตัวในบริเวณตัวรับโปรตอนไม่เหลืออยู่ที่บริเวณตัวให้โปรตอน ดังภาพที่ 4.16 [1-4,6-8]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.16 โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ ในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ได้แก่ (ก) MBQ (ข) HBQ (ค) ABQ (ง) MABQ และ (จ) BCABQ โดยฝั่งซ้ายคือ Highest occupied molecular orbital (HOMO) และฝั่งขวาคือ Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

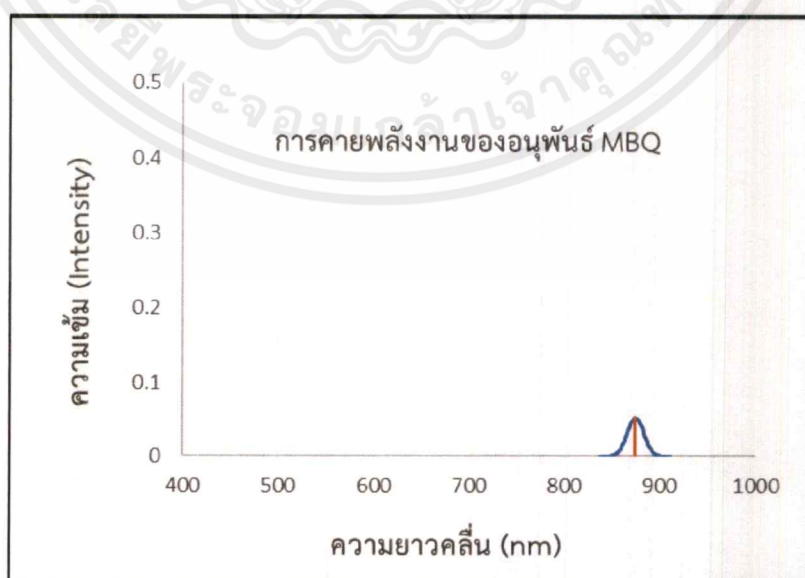
ตารางที่ 4.8 ตารางสรุปการคำนวณการคายพลังงานของโครงสร้างโครงสร้างนอร์มัล (Normal form)

สารประกอบอนุพันธ์	สถานะ	การคายพลังงาน (eV, nm)	ความเข้มของพลังงาน	ร้อยละการกระจาย
MBQ	$S_1 \rightarrow S_0$	3.62 /342	0.08	H $\rightarrow$ L (84%)
HBQ	$S_1 \rightarrow S_0$	1.99 /622	0.10	H $\rightarrow$ L (82%)
ABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	2.68 /463	0.10	H $\rightarrow$ L (69%)
MABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	2.57 /482	0.08	H $\rightarrow$ L (70%)
BCABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	2.61 /474	0.08	H $\rightarrow$ L (70%)

4.2.2.3 การคายพลังงานของอนุพันธ์โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ประกอบด้วยอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 ได้แก่ MBQ HBQ ABQ และอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 คือ ABQ MABQ BCABQ

#### 4.2.1.3.1 อนุพันธ์ MBQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ MBQ ดังภาพที่ 4.17 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 1.42 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 874 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.05 (ดังตารางที่ 4.9) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ MBQ มีการคายพลังงานมากกว่าอนุพันธ์ ABQ

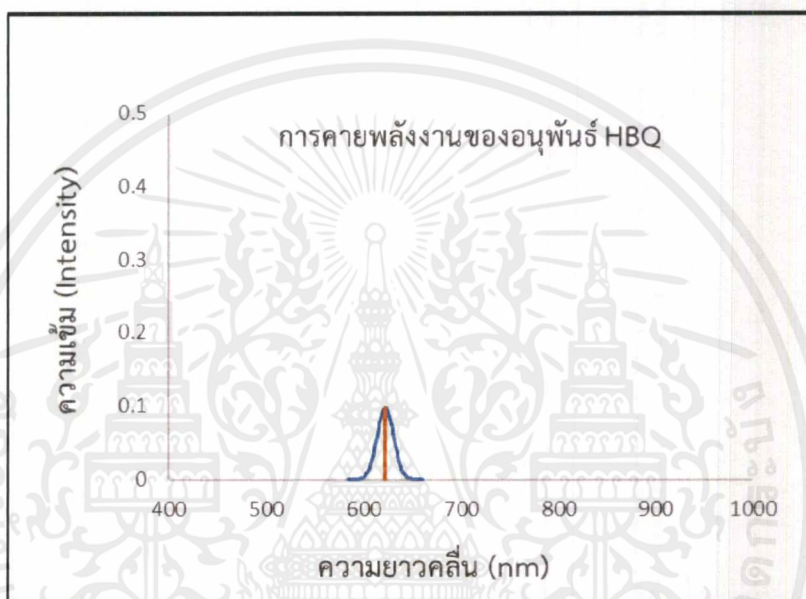


ภาพที่ 4.17 การคายพลังงานโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ MBQ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.1.3.2 อนุพันธ์ HBQ

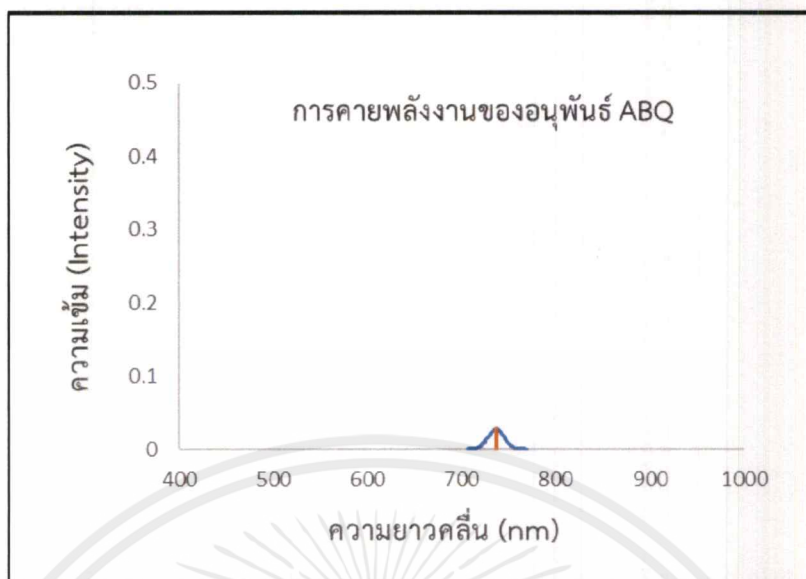
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ HBQ ดังภาพที่ 4.18 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 1.99 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 622 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.10 (ดังตารางที่ 4.9) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ HBQ มีการคายพลังงานน้อยกว่าอนุพันธ์ ABQ



ภาพที่ 4.18 การคายพลังงานโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ HBQ

#### 4.2.1.3.3 อนุพันธ์ ABQ

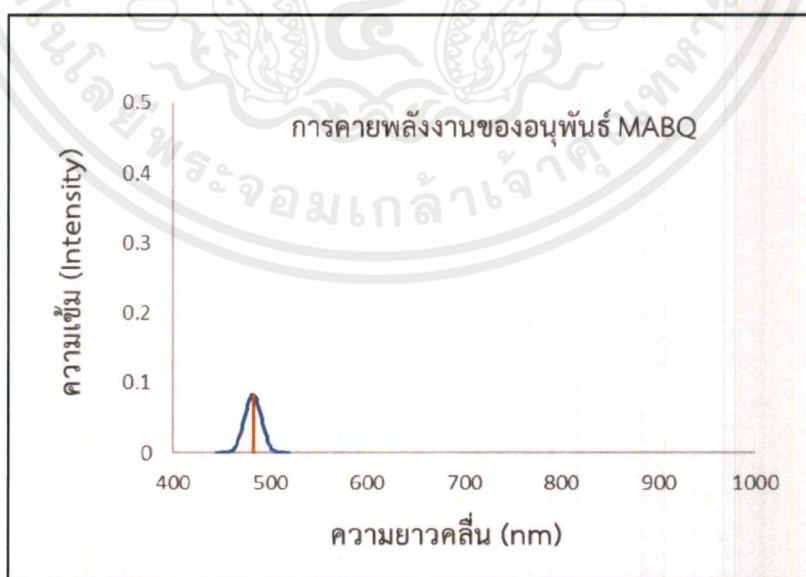
สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ ABQ ดังภาพที่ 4.19 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสภาวะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 1.68 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 736 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.03 (ดังตารางที่ 4.9) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ ABQ มีการคายพลังงานที่มากกว่าอนุพันธ์ HBQ แต่น้อยกว่าอนุพันธ์ MBQ



ภาพที่ 4.19 การคายพลังงานโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ ABQ

#### 4.2.1.3.4 อนุพันธ์ MABQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ MABQ ดังภาพที่ 4.19 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 2.57 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 482 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.08 (ดังตารางที่ 4.9) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ MABQ มีการคายพลังงานน้อยกว่าอนุพันธ์ ABQ

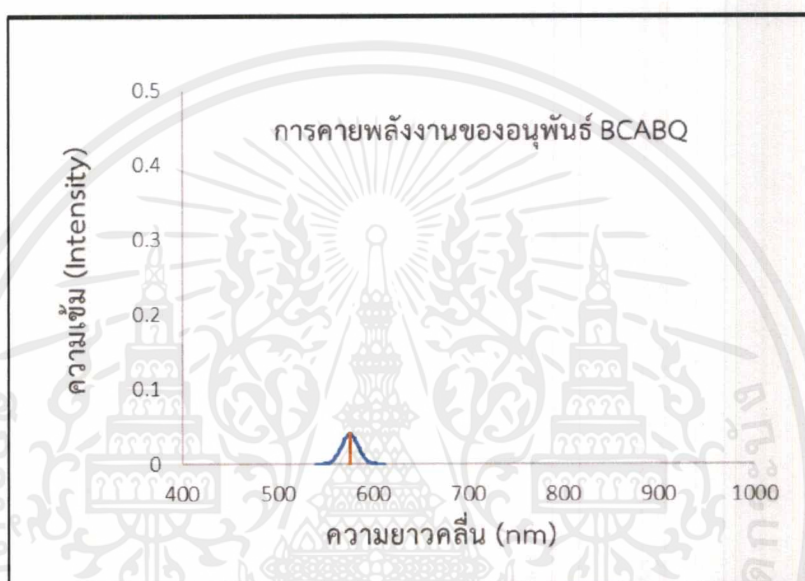


ภาพที่ 4.19 การคายพลังงานโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ MABQ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.1.3.5 อนุพันธ์ BCABQ

สเปกตรัม UV/Vis ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ BCABQ ดังภาพที่ 4.20 พบว่ามีสเปกตรัม UV/Vis ที่จากสถานะพื้น ( $S_0$ ) พบว่ามีการคายพลังงานเท่ากับ 2.15 eV ความยาวคลื่นเท่ากับ 575 nm และความเข้ม (Intensity) เท่ากับ 0.04 (ดังตารางที่ 4.9) จะสังเกตว่าการคายพลังงานของอนุพันธ์ BCABQ มีการคายพลังงานน้อยกว่าอนุพันธ์ ABQ



ภาพที่ 4.20 การคายพลังงานโครงสร้างทั่วโทเมอ (Tautomer form) ของอนุพันธ์ BCABQ

พิจารณาการคายพลังงานของอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 MBQ HBQ ABQ (ดังตารางที่ 4.9) สามารถเรียงระดับการคายพลังงานในสถานะพื้น ( $S_0$ ) จากมากไปน้อยได้ดังนี้ MBQ > ABQ > HBQ เมื่อพิจารณาการคายพลังงานของอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ABQ MABQ BCABQ (ดังตารางที่ 4.9) สามารถเรียงระดับการคายพลังงานในสถานะพื้น ( $S_0$ ) จากมากไปน้อยได้ดังนี้ ABQ > MABQ > BCABQ

เปรียบเทียบทั้งอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 MBQ HBQ ABQ และอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ABQ MABQ BCABQ (ดังตารางที่ 4.9) สามารถเรียงระดับการคายพลังงานในสถานะพื้น ( $S_0$ ) ทั้ง 2 กลุ่มอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้ MBQ > ABQ > HBQ > BCABQ > MABQ จึงพบว่าการคายพลังงานและค่าความเข้ม (Intensity) สอดคล้องกับตารางที่ 4.9

เมื่อพิจารณาอนุพันธ์ทั้ง 2 กลุ่มที่ประกอบด้วย MBQ HBQ ABQ MABQ และ BCABQ ของโครงสร้างทั่วโทเมอ (Tautomer form) ในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) พบว่าร้อยละการกระจายอิเล็กตรอนที่บริเวณ Highest occupied molecular orbital (HOMO) ไปยังบริเวณ Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) จะมีการรวมตัวของกลุ่มอิเล็กตรอนหนาแน่น ณ บริเวณ

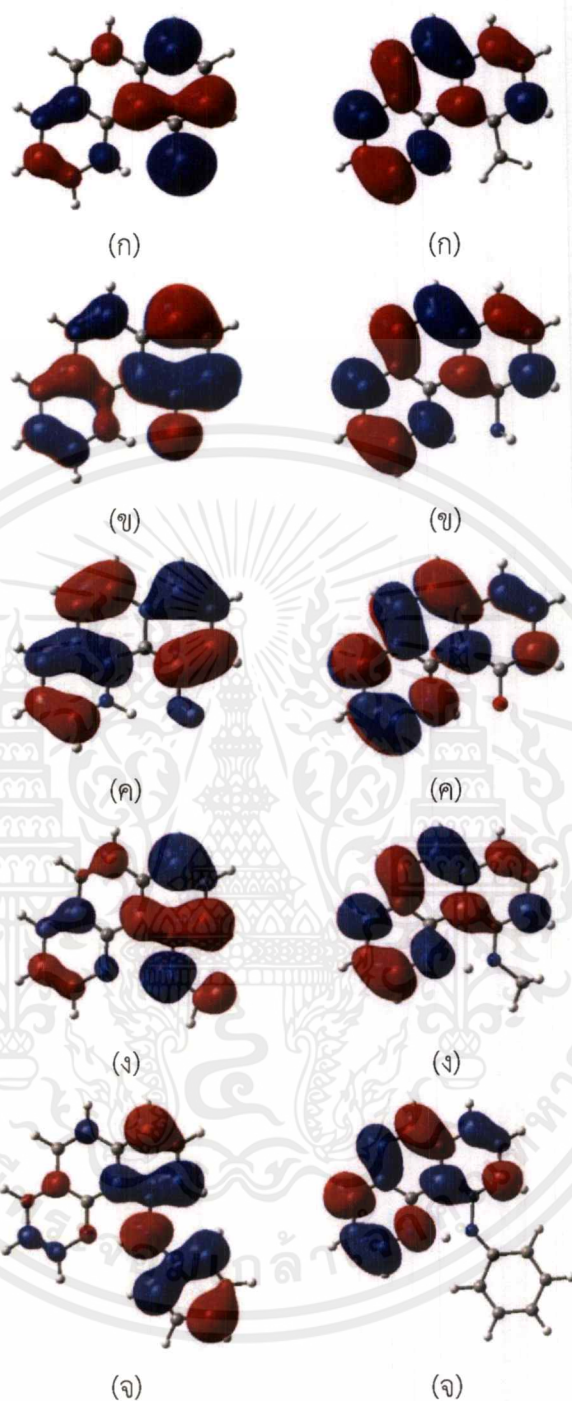
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวให้โปรตอน (ร้อยละการกระจาย) เท่ากับ 67 82 78 70 และ 70% สำหรับอนุพันธ์ MBQ HBQ ABQ MABQ และ BCABQ ตามลำดับ สามารถเรียงความหนาแน่นของกลุ่มอิเล็กตรอนจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $HBQ > ABQ > MABQ = BCABQ > MBQ$  ซึ่งสอดคล้องกับตารางที่ 4.9

จากการศึกษาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลภายในโครงสร้างทัวโมเมอ (Tautomer form) พบว่าใน HOMO จะมีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนอยู่ในโครงสร้างทุกบริเวณแต่เมื่อศึกษาที่บริเวณ LUMO กลับพบว่าอิเล็กตรอนจะขยับเข้าไปกระจายตัวในบริเวณตัวรับโปรตอนและไม่เหลืออยู่ที่บริเวณตัวให้โปรตอนดังภาพที่ 4.21 [1-4,6-8]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.21 โครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ที่ทำการศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ ในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ได้แก่ (ก) MBQ (ข) HBQ (ค) ABQ (ง) MABQ และ (จ) BCABQ โดยฝั่งซ้าย Highest occupied molecular orbital (HOMO) และฝั่งขวาคือ Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.9 ตารางสรุปการคำนวณการคายพลังงานของโครงสร้างโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form)

สารประกอบอนุพันธ์	สภาวะ	การคายพลังงาน (eV, nm)	ความเข้มของพลังงาน	ร้อยละการกระจาย
MBQ	$S_1 \rightarrow S_0$	1.42 /874	0.05	H $\rightarrow$ L (67%)
HBQ	$S_1 \rightarrow S_0$	1.99 /622	0.10	H $\rightarrow$ L (82%)
ABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	1.68 /736	0.03	H $\rightarrow$ L (78%)
MABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	2.57 /482	0.08	H $\rightarrow$ L (70%)
BCABQ	$S_1 \rightarrow S_0$	2.15 /575	0.04	H $\rightarrow$ L (70%)

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบการคายพลังงาน ความยาวคลื่น และความเข้ม (Intensity) ของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) และโครงสร้างโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) พบว่าการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) กับโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) พบว่าถ้ามี Large Strokes Shift จะสามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างสามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ดีเนื่องจากไม่มีการทับซ้อนกันของสเปกตรัมการคายพลังงานจึงสามารถยืนยันได้ว่าเกิดโครงสร้างใหม่ได้ทั้งหมด แต่ถ้าโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) นั้นมี Strokes shift ที่ไม่กว้างมากนักหรือใกล้เคียงกับสเปกตรัมการคายพลังงานของโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) อาจหมายถึงโครงสร้างนั้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) แล้วจะเกิดเป็นโครงสร้างใหม่ไม่ทั้งหมด ซึ่งโมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) บางชนิดไม่เกิดสามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) และทำให้ไม่สามารถเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ไปเป็นโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ได้ [1-8]

#### 4.3 แผนภาพพลังงานศักย์ Calculated potential energy curve

จากการจำลองการดูดกลืนพลังงานสเปกตรัมและการคายพลังงานฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของ Benzoquinoline และอนุพันธ์ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) และที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) เพื่อเปรียบเทียบและพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy หรือ  $E_a$ ) ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) โดยทำการศึกษาอนุพันธ์แบ่งเป็น 2 กลุ่ม โดยอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 ประกอบด้วย MBQ HBQ ABQ และอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ประกอบด้วย ABQ MABQ BCABQ

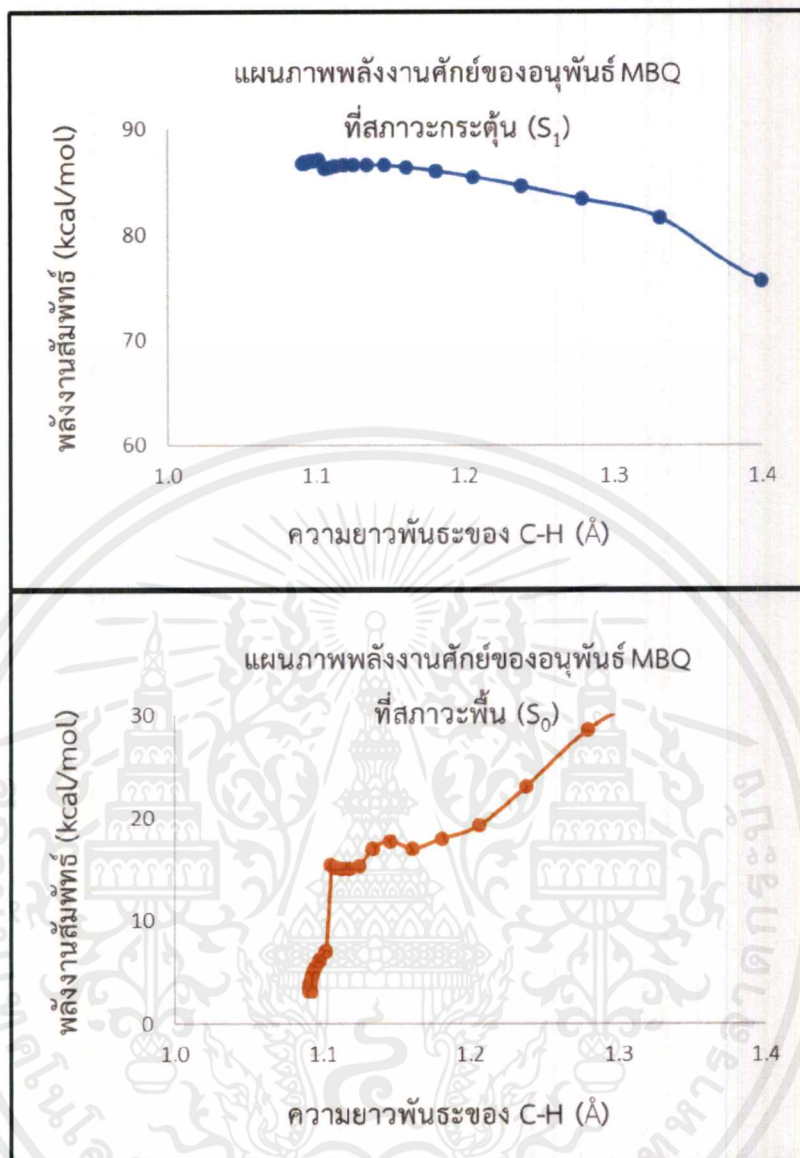
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3.1 อิทธิพลของหมู่ให้โปรตอนของ MBQ HBQ และ ABQ

จากอนุพันธ์อนุพันธ์กลุ่มที่ 1 เพื่อศึกษาผลต่างของอนุพันธ์ MBQ ( $-\text{CH}_3$ ) HBQ ( $-\text{OH}$ ) ABQ ( $-\text{NH}_2$ ) และเปรียบเทียบความสามารถของตัวให้โปรตอนที่อาจมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่ายและรวดเร็ว และในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) จะเกิดภายในโมเลกุลที่มีตัวให้และตัวรับโปรตอนในตำแหน่งตรงกันข้ามซึ่งอาศัยพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่างตัวรับโปรตอนและตัวให้โปรตอนซึ่งตัวให้โปรตอนที่มี EN สูง สามารถ Deprotonate ได้ดีกว่า อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ดีกว่า [3,6,8]

#### 4.3.1.1 อนุพันธ์ MBQ

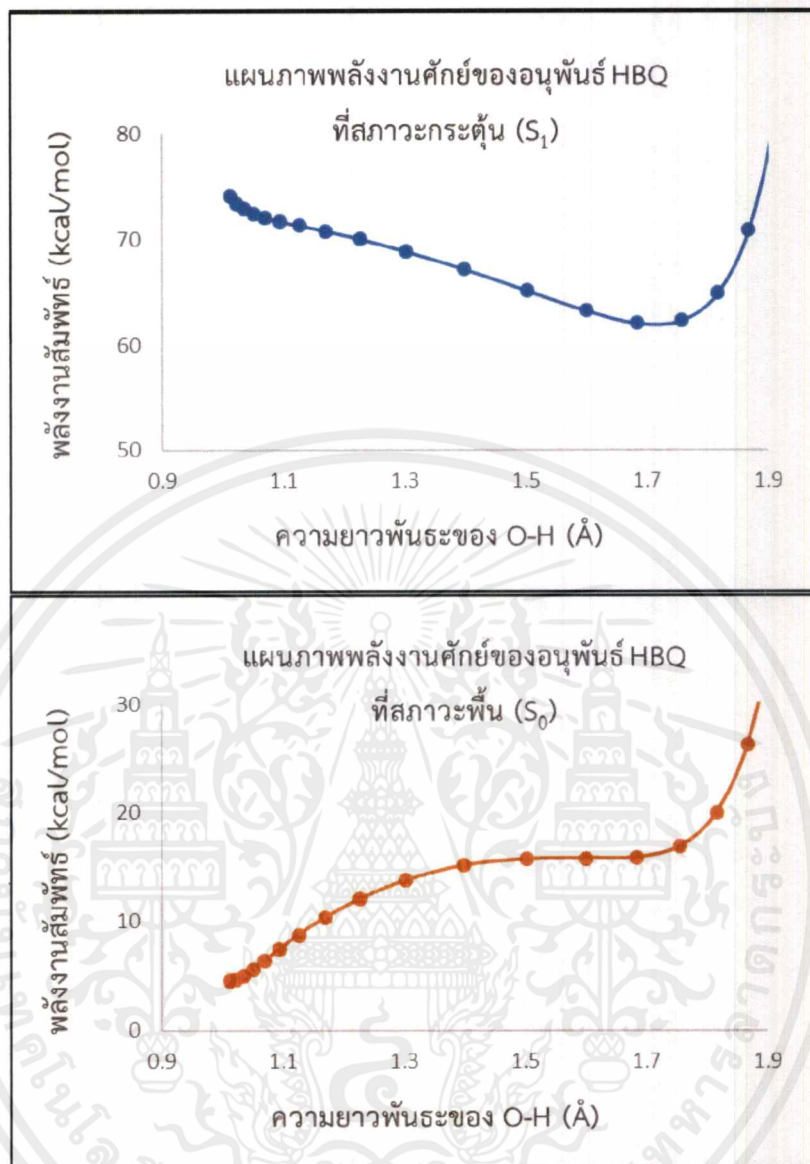
จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ MBQ ดังภาพที่ 4.22 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เท่ากับ 7.00 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) เท่ากับ 0.28 kcal/mol (ตารางที่ 4.10) จะสังเกตว่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สูงในสภาวะพื้น ( $S_0$ ) ทำให้ยากต่อการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT)



ภาพที่ 4.23 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ MBQ ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ )

#### 4.3.1.2 อนุพันธ์ HBQ

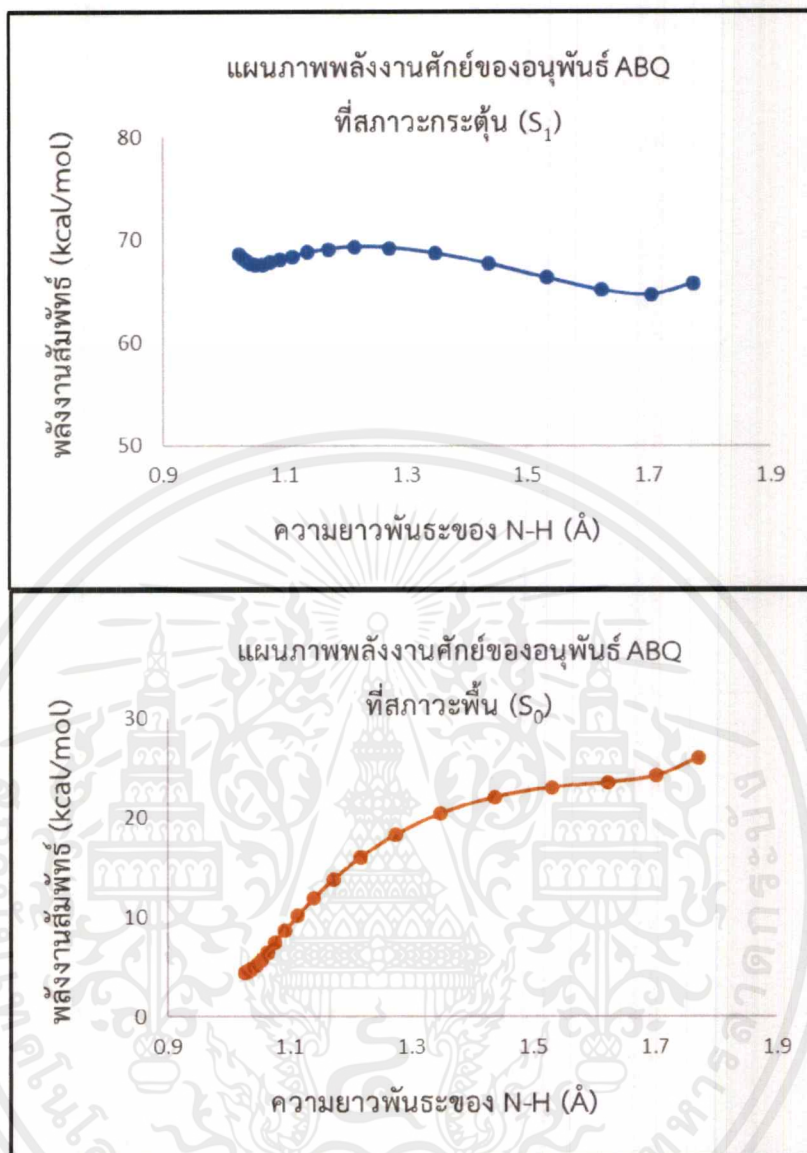
จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ HBQ ดังภาพที่ 4.24 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เท่ากับ 13.67 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) เท่ากับ -6.67 kcal/mol (ดังตารางที่ 4.10)



ภาพที่ 4.24 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ HBQ ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ )

#### 4.3.1.3 อนุพันธ์ ABQ

จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ ABQ ดังภาพที่ 4.25 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เท่ากับ 15.98 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) เท่ากับ 1.69 kcal/mol (ดังตารางที่ 4.10)



ภาพที่ 4.25 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ ABQ ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ )

ตารางที่ 4.10 สรूपระดับพลังงานก่อกัมมันต์ของอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 ในสถานะพื้น ( $S_0$ ) และในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ )

สารประกอบอนุพันธ์ (กลุ่มที่ 1)	สถานะพื้น ( $S_0$ ) (kcal/mol)	สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) (kcal/mol)
MBQ	7.00	0.28
HBQ	13.67	-6.67
ABQ	15.98	1.69

จากผลข้างต้นของอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 MBQ HBQ และ ABQ ที่มีระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) 7.00 13.67 15.98 kcal/mol สำหรับอนุพันธ์ MBQ HBQ และ ABQ และระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) 0.28 -6.67 และ 1.69 kcal/mol สำหรับอนุพันธ์ MBQ HBQ และ ABQ ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.10) ซึ่งหมายความว่าอนุพันธ์ทั้ง 3 ระบบสามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากมีระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) มีค่าน้อย และสามารถเรียงระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $ABQ > MBQ > HBQ$  พบว่าอนุพันธ์ HBQ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ทำให้สามารถเปลี่ยนจากโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ไปเป็นโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) จึงสรุปได้ว่าอนุพันธ์ HBQ สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ได้ดีหรือชอบเกิดเป็นโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น และเมื่อพิจารณาอนุพันธ์ ABQ พบว่ามีระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) สูงที่สุดแสดงให้เห็นว่าเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) เปลี่ยนโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ไปเป็นโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) เป็นไปได้ยากจึงส่งผลให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ยากที่สุดเมื่อเทียบกับอนุพันธ์ในกลุ่มที่ 1 ดังนั้นเราจึงทำการปรับปรุงอนุพันธ์ ABQ เพื่อหวังให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ง่ายยิ่งขึ้นของกลุ่มที่ 1 โดยเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) เข้าไปในโครงสร้างของอนุพันธ์ ABQ จึงเกิดเป็นอนุพันธ์กลุ่มที่ 2

จากโครงสร้างที่พลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่มีค่าติดลบหมายถึงโครงสร้างนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ดีเนื่องจากไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) จึงสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะ

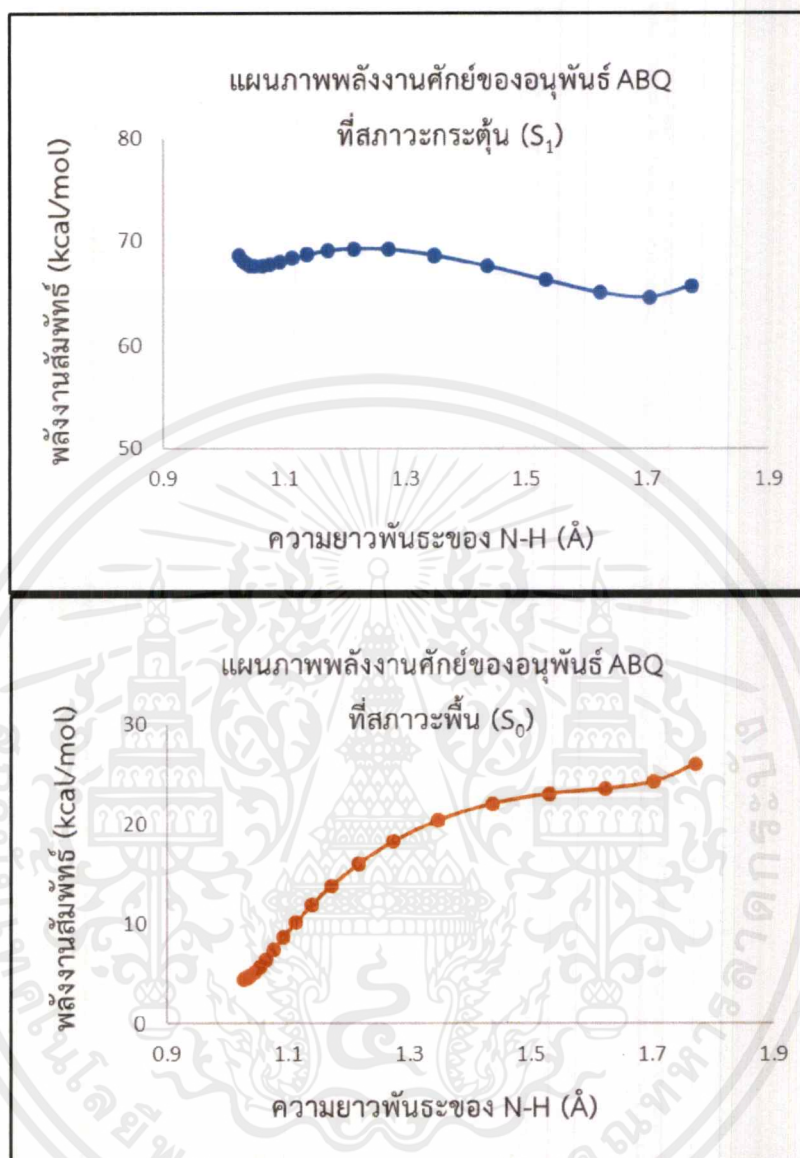
กระตุ้น (ESIPT) ได้ทันทีเนื่องจากโปรตอนสามารถไหลข้ามไปสร้างพันธะไฮโดรเจนใหม่เป็นโครงสร้างทัวโทเมอร์ (Tautomer form) แต่ถ้ามีพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) หรือมีค่าเป็นบวก จะทำให้โครงสร้างจะพยายามปรับตัวเองใหม่ในรูปแบบต่างๆ ทำให้ไอเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่มารวมกัน ทำให้ไฮโดรเจนที่ทำพันธะกับตัวให้โปรตอนไม่เสถียรโปรตอนจึงหลุดออกมาและไปเกิดพันธะกับไนโตรเจนหรือตัวรับโปรตอนฝั่งตรงข้าม โดยพลังงานที่ใช้ในจังหวะที่โปรตอนจะหลุด คือพลังงานที่ใช้ข้ามพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) เพื่อให้โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) เปลี่ยนเป็นโครงสร้างทัวโทเมอร์ (Tautomer form) ได้ แต่ถ้าให้พลังงานกระตุ้นที่ต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) จะทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยา ESIPT ได้เนื่องจากพลังงานกระตุ้นไม่มากพอที่จะข้ามพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) ได้ [3,6,8]

#### 4.3.2 อิทธิพลของหมู่แทนที่ของ ABQ MABQ และ BCABQ

จากกลุ่มที่ 2 เป็นการศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ ณ ตำแหน่งตัวให้โปรตอน โดยนำอนุพันธ์ ABQ ในกลุ่มที่ 1 มาทำการเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) เข้าไปเพื่อหวังให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ได้ดียิ่งขึ้นเนื่องจากตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) อาจสามารถ Stabilize และช่วยทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) ลดต่ำลงได้ [2,5]

##### 4.3.2.1 อนุพันธ์ ABQ

จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ ABQ ดังภาพที่ 4.26 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เท่ากับ 15.98 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) เท่ากับ 1.69 kcal/mol (ดังตารางที่ 4.11)

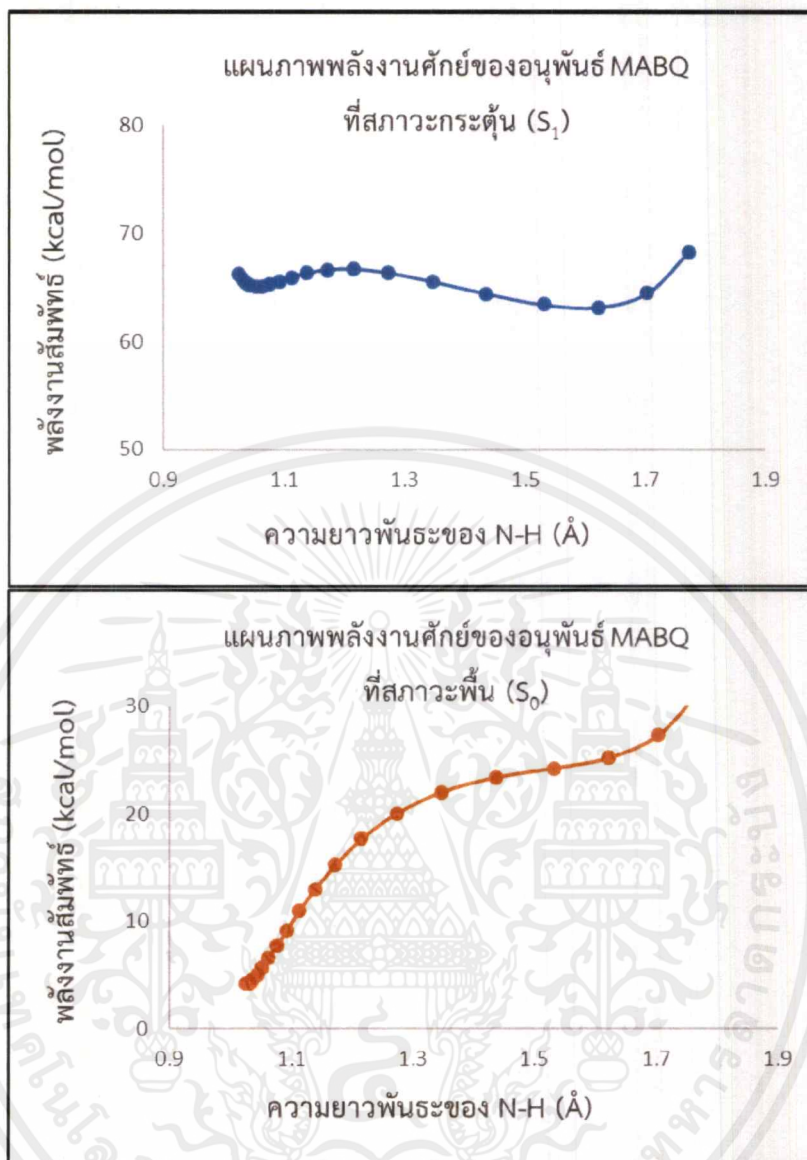


ภาพที่ 4.26 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ ABQ ที่สภาวะพื้น (S<sub>0</sub>) และสภาวะกระตุ้น (S<sub>1</sub>)

#### 4.3.2.2 อนุพันธ์ MABQ

จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ (E<sub>a</sub>) ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ MABQ ดังภาพที่ 4.27 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ (E<sub>a</sub>) ที่สภาวะพื้น (S<sub>0</sub>) เท่ากับ 17.66 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ (E<sub>a</sub>) ที่สภาวะกระตุ้น (S<sub>1</sub>) เท่ากับ 1.61 kcal/mol (ดังตารางที่ 4.11)

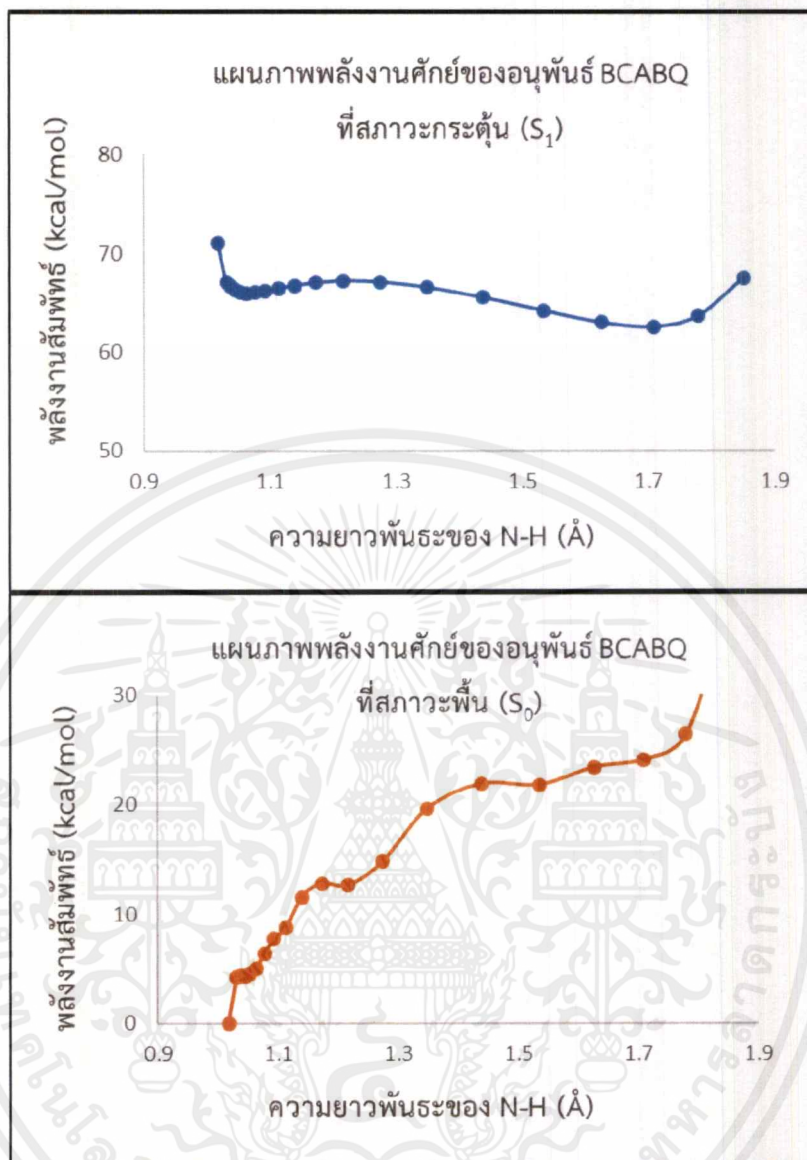
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.27 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ MABQ ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) และสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ )

#### 4.3.2.3 อนุพันธ์ BCABQ

จากการพิจารณาพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สภาวะกระตุ้น (ESIPT) ของอนุพันธ์ BCABQ ดังภาพที่ 4.28 พบว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) เท่ากับ 12.62 kcal/mol และพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) เท่ากับ 1.21 kcal/mol (ดังตารางที่ 4.11)



ภาพที่ 4.28 แผนภาพพลังงานศักย์ของอนุพันธ์ BCABQ ที่สภาวะพื้น ( $S_0$ ) และสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.11 ตารางสรุประดับพลังงานก่อกัมมันต์ของอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ในสถานะพื้น ( $S_0$ ) และในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ )

สารประกอบอนุพันธ์ (กลุ่มที่ 2)	สถานะพื้น ( $S_0$ ) (kcal/mol)	สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) (kcal/mol)
ABQ	15.98	1.69
MABQ	17.66	1.61
BCABQ	12.62	1.21

จากผลข้างต้นของอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ABQ MABQ และ BCABQ มีระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะพื้น ( $S_0$ ) ดังนี้ 15.98 17.66 และ 12.62 kcal/mol สำหรับอนุพันธ์ ABQ MABQ และ BCABQ ตามลำดับ โดยเราไม่นำระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) สถานะพื้น ( $S_0$ ) มาพิจารณา เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) จะเกิดขึ้นที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) เท่านั้น เราจึงเปรียบเทียบระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ในสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) เท่านั้น ดังนั้นระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) เท่ากับ 1.69 1.61 และ 1.21 kcal/mol สำหรับอนุพันธ์ ABQ MABQ BCABQ ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4.11) สามารถเรียงระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $ABQ > MABQ > BCABQ$  จึงพบว่าหลังจากการเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) เข้าไปที่อนุพันธ์ ABQ สามารถช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ลดต่ำลง เพราะการเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) เข้าไปที่โครงสร้างจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่หรือเกิดการเปลี่ยนสถานะได้ง่ายขึ้น เมื่อจำนวนตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) เพิ่มขึ้น จะทำให้โมเลกุลดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นยาวขึ้น เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Red shift เนื่องจากระดับพลังงานสถานะของอิเล็กตรอนเข้าใกล้กันมากขึ้น [1-8]

และเมื่อเปรียบเทียบทั้งอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 MBQ HBQ ABQ และอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ABQ MABQ BCABQ (ดังตารางที่ 4.10 และ 4.11) สามารถเรียงระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ทั้ง 2 กลุ่มอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $ABQ > MABQ > BCABQ > MBQ > HBQ$  จึงพบว่าการเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) เข้าไปที่อนุพันธ์ ABQ ทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) ได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากระดับพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ระหว่างที่สถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ลดต่ำลง จึงเอื้อโอกาสให้โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) เปลี่ยนรูปเป็นโครงสร้างทัวโทเมอร์ (Tautomer form) โดยเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนภายในโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น (ESIPT) [1-8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่สภาวะกระตุ้นของ Benzoquinoline และอนุพันธ์ (MBQ HBQ ABQ MABQ และ BCABQ) โดยเริ่มจากโครงสร้างนอร์มัล (Normal form) ไปยังโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) โดยใช้ฟังก์ชันความหนาแน่นในการคำนวณ ด้วยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมสมัยใหม่ คือ B3LYP/6-311\*\*G (d,p)

จากการศึกษาพบว่าเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบการคายพลังงาน ความยาวคลื่น และความเข้ม (Intensity) พบว่าอนุพันธ์ทั้ง 2 โครงสร้างสามารถเกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้เนื่องจากความยาวพันธะมุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล สอดคล้องสัมพันธ์กันเพื่อเอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยา ES IPT และเมื่อพิจารณาผลต่างตัวให้โปรตอนในอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 พบว่าอนุพันธ์ ABQ เกิดปฏิกิริยา ES IPT ได้ยากที่สุด จึงทำการปรับปรุงอนุพันธ์ ABQ ในกลุ่มที่ 1 โดยการเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) จึงเกิดเป็นอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 และเมื่อเปรียบเทียบทั้งอนุพันธ์กลุ่มที่ 1 และอนุพันธ์กลุ่มที่ 2 ทำให้สามารถเรียงพลังงาน  $E_a$  ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) ทั้ง 2 กลุ่มอนุพันธ์จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $ABQ > MABQ > BCABQ > MBQ > HBQ$  จึงพบว่าการเติมตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) ช่วยให้  $E_a$  ที่สภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) ลดต่ำลง ทำให้โครงสร้างนอร์มัล (Normal form) เปลี่ยนรูปเป็นโครงสร้างทัวโทเมอ (Tautomer form) ได้สมบูรณ์

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

สามารถนำองค์ความรู้พื้นฐานที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีเชิงลึกระดับโมเลกุลไปใช้ในการออกแบบและพัฒนาเป็นสารเรืองแสงชนิดใหม่เพื่อใช้ในอุปกรณ์ตรวจวัดเรืองแสง (Sensor) ทำให้เข้าใจกลไกของปฏิกิริยา และสามารถใช้ออกกลไกการเกิดปฏิกิริยาของระบบนี้และระบบใกล้เคียงได้อย่างถูกต้องและน่าเชื่อถือบนพื้นฐานเคมีควอนตัมสมัยใหม่ เนื่องจากการทดลองจริงในห้องปฏิบัติการไม่สามารถทำได้ เพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดเรืองแสง (Sensor) ต่อไปในอนาคต

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Qiuling Z., Beibei A., Computational studies on amino-type excited state intramolecular proton transfer and subsequent cis–trans isomerisation reactions of three 2-(2'-aminophenyl)benzothiazole derivatives, *Molecular Physics* (2016) 115(3):19
- [2] Huan W. , Ta C., A New Class of N-H Proton Transfer Molecules; Wide Tautomer Emission Tuning from 590 nm to 770 nm via a Facile, Single Site Amino Derivatization in 10-Aminobenzo[h]quinoline : *Chem Commun*, (2015) 16099-16102
- [3] Anton J., Michal K., Acidic C–H bond as proton donor in excited-state intramolecular proton transfer reactions *J. Chem. Theory Comput.*, (2015), 11 (3), pp 1046–1054
- [4] Ruangchai T., Siriporn J., Computational calculations of substitution pattern on the optical properties of benzobis(thiadiazole) derivatives as near-infrared-emitting organic compounds *organic compounds*, *Computational and Theoretical Chemistry* 1098 (2016) 31–40
- [5] Qiuling Z., Keke W., Theoretical insights into the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism in a series of amino-type hydrogen-bonding dye molecules bearing the 10-aminobenzo[h]quinoline chromophore *Dyes and Pigments* 141 (2017) 195-201
- [6] Hristova S., Dobrikov G., 10-Hydroxybenzo[h]quinoline: switching between single- and double-well proton transfer through structural modifications, *RSC Adv.*, 5 (2015) 102495-102507
- [7] Daengnern R., Dynamic Simulation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer Reactions of 2,5-bis(2'-Benzoxazolyl)-hydroquinone, *Chem. Phys. Letts.* 609 (2014) 147-154
- [8] Kanlayakan N. Kerdpol K., Effect of Different Proton Donor and Acceptor Groups on Excited-State Intramolecular Proton Transfers of amino-type and Hydroxy type Hydrogen-Bonding Molecules: Theoretical Insights, *New J. Chem.*, 41 (2017) 87618771

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [9] <https://www.edinst.com/blog/photoluminescence-differences/>
- [10] <https://www.sepmag.eu/blog/chemiluminescence-vs-fluorescence>
- [11] <https://web.rmutp.ac.th/woravith/upload/AnalChem/spectroscopy.pdf>
- [12] <http://www.ftiplastic.com/images/download/148/%E0%B8%89%E0%B8%9A%E0%B8%B1%E0%B8%9A%E0%B8%97%E0%B8%B5%E0%B9%88%2081%2031%20%E0%B8%95.%E0%B8%84.%2056.pdf>
- [13] ศ.สุชาติ จุฑานวัชฌกุล Luminescence Spectroscopy
- [14] <https://mall.factormart.com/type-of-photoelectric-sensor/>
- [15] <http://satukis.info/?m=Types+of+Temperature+Sensors+and+Their+working+Principle>
- [16] [https://www2.nanotec.or.th/th/?page\\_id=565](https://www2.nanotec.or.th/th/?page_id=565)
- [17] <https://whatis.techtarget.com/definition/sensor>
- [18] <https://www.engineersgarage.com/articles/sensors>
- [19] [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-46312-4\\_19](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-46312-4_19)
- [20] <https://www.the-scientist.com/tools-and-technology/the-bare-bones-of-animal-imaging-49032>
- [21] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ay/c2ay25769f#divAbstract>
- [22] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_And\\_Theoretical\\_Chemistry/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Jablonski\\_diagram](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_And_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram)
- [23] <https://www.quora.com/What-is-the-Jablonski-diagram>
- [24] [https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/297\\_33.pdf](https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/297_33.pdf)
- [25] <https://en.wikipedia.org/wiki/Quinoline>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## ภาคผนวก ก

โครงการพิเศษที่เราจัดทำนั้นได้นำไปเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ PACCON 2019 ณ วันที่ 7 กุมภาพันธ์ พ.ศ.2562 โดยงานนี้จะเปิดโอกาสให้นักวิจัยและนักวิชาการได้นำเสนอผลงาน และมีการแลกเปลี่ยนความคิดเห็นเพื่อนำไปสร้างสรรค์ผลงานวิจัยให้เกิดความก้าวหน้าทางวิชาการและเทคโนโลยี

### A Theoretical Study of Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 10-Hydroxybenzo[*h*]quinoline as a Fluorescence Sensor

Natawan Chimong<sup>1</sup>, Padiphat Julai<sup>1</sup>, Rathanat Daenongern<sup>1,2\*</sup>

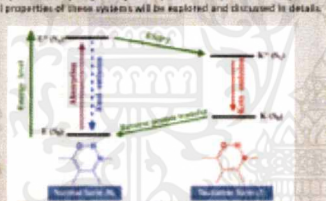
<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand  
<sup>2</sup>Integrated Applied Chemistry Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand  
 \*Corresponding Author: Email: rathanat@kmitl.ac.th

---

#### Abstract

Fluorescence based molecules exhibiting excited-state intramolecular proton transfer (ESPT) can be used to obtain a variety of light emission spectra. Photochromisms arising from ESPT reaction causes reversible color change or dual fluorescence which employed in many applications such as photochromic lenses, photo-switching materials, optical data storage, and biological sensors. A system which facilitates the intramolecular proton transfer is necessary to have a proton donor and acceptor and photoacid moiety to trigger the ESPT reaction through an intramolecular hydrogen bond (intra-H-bond). In this work, we perform density functional theory (DFT) calculations of 10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (HBQ) and its derivatives. The structural modification of HBQ and its derivatives is made by changing the R group on the proton donor to explore the hydrogen bonding strength and activation energy in the excited state which is difficult to obtain from the experiments. Our results show that the potential energy curves of the excited state can elucidate the mechanism of the ESPT which is in order of increasing capability of deprotonation [-CH<sub>3</sub> < -NH<sub>2</sub> < -OH]. In addition, the structural, electronic and photophysical properties of these systems will be explored and discussed in detail.



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

#### Computational details

1. Ground-state optimization computed by B3LYP/6-311G\*\* level.
2. UV/Vis absorption computed by TD-B3LYP/6-311G\*\* level.
3. Excited-state optimization at S<sub>1</sub>.
4. All calculations were performed in the gas phase with Gaussian 09W program.

#### Method

1. To generate 3D structure of model forms by Gaussian 5.0.
2. To optimize structure in ground state S<sub>0</sub> by Gaussian 09W.
3. To simulate UV/Vis absorption of structure at ground state S<sub>0</sub>.
4. To calculate and compare the activation energy at ground-state and excited-state of 10-hydroxybenzo[*h*]quinoline and derivatives.

#### Results

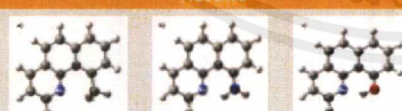


Figure 1. Optimized geometry of 10-Hydroxybenzo[*h*]quinoline (HBQ) computed at B3LYP level: a) HBQ-CH<sub>3</sub>, b) HBQ-NH<sub>2</sub> and c) HBQ-OH.

Bond length (Å)			Bond angle (deg.)			
H...N	X...H	C...X	XHN	CHN		
HBQ-NH <sub>2</sub>	1.8967	1.0056	1.3654	HBQ-NH <sub>2</sub>	132.2	117.1
HBQ-CH <sub>3</sub>	2.5435	1.0907	1.5210	HBQ-CH <sub>3</sub>	93.0	111.8
HBQ-OH	1.7085	0.9929	1.3420	HBQ-OH	148.5	107.1

Dihedral angle (deg.)			
CCCN	COH	CCCH	
HBQ-NH <sub>2</sub>	-0.0184	0.9036	-3.3677
HBQ-CH <sub>3</sub>	0.0245	59.3437	0.0323
HBQ-OH	0.0029	0.0187	-0.0219

#### Results

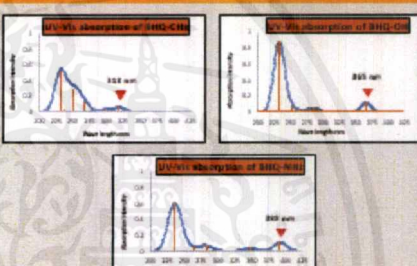


Figure 2. Simulated UV/Vis absorption of HBQ and its derivatives.

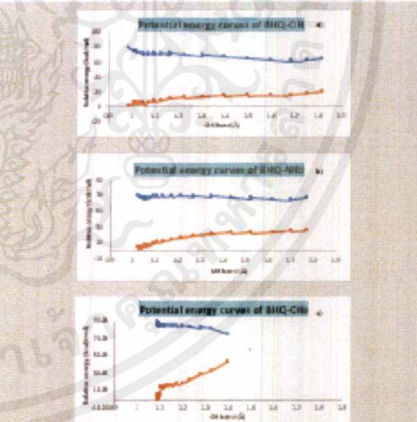



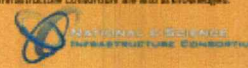
Figure 3. Ground state (S<sub>0</sub>) and excited state (S<sub>1</sub>) potential energy curves (kcal/mol): a) HBQ-CH<sub>3</sub>, b) HBQ-NH<sub>2</sub> and c) HBQ-OH.

#### Conclusions

- The geometries of HBQ and its derivatives were optimized by B3LYP/6-311G\*\* level.
- There is one possible mechanism of ESPT processes is called single proton transfer.
- The potential energy curves of the excited state can elucidate the mechanism of the ESPT which is in order of increasing capability of deprotonation [-CH<sub>3</sub> < -NH<sub>2</sub> < -OH].

#### Acknowledgements

We thank the Department of Chemistry, Faculty of Science, KMITL for financial support. Calculations at National Science Infrastructure Consortium are also acknowledged.

#### References

- [1] S. Kuroki, C. Teramae, I. Kuroki, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 111, 113.
- [2] J. Wang, L. Chen, L. Li, M. S. Lehman, *Prog. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 11, 1076.
- [3] J. Wang, M. Liu, L. Li, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 478, 102.
- [4] L. F. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 1022.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้