สมบัติเคมีเชิงแสงและกายภาพเชิงแสงของอนุพันธ์ซินนาเมต

นางสาวธิตินันท์ หมั่นหาผล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-2752-2

PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CINNAMATE DERIVATIVES

Miss Thitinun Monhaphol

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic year 2006

ISBN 974-14-2752-2

Thesis Title	PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CINNAMATE DERIVATIVES
By	Miss Thitinun Monhaphol
Filed of study	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Supason Wanichweacharungruang, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Bo Albinsson, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Supason Wanichweacharungruang, Ph.D)

.....Thesis Co-advisor
(Professor Bo Albinsson, Ph.D)

.....Member
(Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D)

.....Member
(Associate Professor Sanong Ekgasit, Ph.D)

.....Member
(Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph.D)

.....Member
(Surapol Patharakorn, Ph.D)

ธิตินันท์ หมั่นหาผล : สมบัติเคมีเชิงแสงและกายภาพเชิงแสงของอนุพันธ์ซินนาเมต (PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CINNAMATE DERIVATIVES.) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร.ศุภศร วนิชเวชารุ่งเรือง, อ.ที่ปรึกษาร่วม: Professor Bo Albinsson 111 หน้า ISBN 974-14-2752-2

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ซินนาเมตที่มีหมู่แทนที่เป็นเมทอกซีที่ตำแหน่งต่างกันบนวงฟีนิลสิบชนิด และศึกษาสมบัติเคมีเชิงแสงของสารทั้งสิบ นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของ 2-เอทิลเฮกซิลซินนาเมต ห้าชนิดจากสิบชนิดดังกล่าว โดยศึกษาจากการทดลองและจากการคำนวณพบว่า การเปล่งแสงฟลูออเรสเซน เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนตามตำแหน่งการแทนที่ของหมู่เมทอกซีบนวงฟีนิล ซินนาเมตที่มีหมู่เมทอกซีที่ตำแหน่งเมตาเกิดการเปล่งแสงอย่างชัดเจน ขณะที่ซินนาเมตที่มีหมู่แทนที่พาราเกิดการเปล่งแสงน้อยมาก ลักษณะดังกล่าวนี้สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสียูวี กล่าวคือ ระดับพลังงานของสภาวะกระตุ้นแบบพาย-พายที่มีพลังงานต่ำสุดสองระดับของซินนาเมตที่มีหมู่เมทอกซีที่ตำแหน่งเมตามีพลังงานต่างกันมาก ขณะที่ระดับพลังงานทั้งสองของซินนาเมตที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งพาราต่างกันน้อยมากหรือไม่แยกออกจากกัน ซึ่งสอดคล้องกับค่าระดับพลังงานกระตุ้นที่ทำให้พันธะคู่บิดไปและกลับสู่สภาวะพื้นแบบไม่เปล่งแสง ด้วยการคำนวณควอนตัม โดยวิธี เซมิ เอมไพริคัล และด้วยการทดลอง พบว่า ซินนาเมตที่มีหมู่เมทอกซีที่ตำแหน่งเมตา ต้องใช้พลังงานนี้มากกว่าซินนาเมตที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งพารา ดังนั้นจึงบ่งได้ว่าซินนาเมตที่มีหมู่เมทอกซีที่ตำแหน่งพารากลับสู่สภาวะพื้น แบบไม่เปล่งแสง และซินนาเมตที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งเมตา กลับสู่สภาวะพื้นเป็นแบบเปล่งแสง ซึ่งจากผลของหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งเมตานี้ ทำให้ซินนาเมตที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 2 4 และ 5 บน วงฟีนิลที่มีการเปล่งแสงมากกว่า ซินนาเมตที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 2 4 และ 6

ภาควิชา.....เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4673847023: MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: Cinnamates / Photoisomerization / Fluorescence

THITINUN MONHAPHOL: PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CINNAMATE DERIVATIVES. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPASON WANICHWEACHARUNGRUANG, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PROF. BO ALBINSSON, Ph.D., 111 pp.

The syntheses and photochemical properties of ten methoxy substituted cinnamates were carried out and the photophysical properties of five selected methoxy substituted 2-ethylhexyl-cinnamates were studied. Both experimental and theoretical methods indicated that the fluorescence quantum yields varied strongly with the substituted position on the phenyl ring. A methoxy substitution at meta position gave strong fluorescence whereas the para substituted compounds were strongly quenched. This observation could be correlated to the corresponding changes in the UV absorption spectra; the two lowest $\pi\pi^*$ states were spited for the meta-substituted cinnamates but almost degenerate for the para compounds. Semi-empirical quantum calculation confirmed the observed state ordering and supported the difference in the experimentally determined activation energies for non-radiative decay. This "meta-effect" could be applied for the trimethoxy substituted compounds: strong fluorescence with relatively high barrier for non-radiative decay in 2,4,5- and weak fluorescence with relatively low barrier for non-radiative decay in 2,4,6-trimethoxycinnamate.

Department.....Chemistry.....Student's signature.....M. Thitinun.....
Field of study.....Chemistry.....Advisor's signature.....
Academic year.....2006.....Co-advisor's signature.....

Acknowledgements

I would like to express my gratitude to **Associate Professor Dr. Supason Wanichweacharungruang**, my wonderful advisor, for her kind helpful suggestions as well as valuable assistances and encouragements during my study at Chulalongkorn University. I am also deeply thankful to my co-advisor **Professor Dr. Bo Albinsson** for giving me the great opportunity to do research **at Physical Chemistry Department, Chalmers University of Technology**, Göteborg, Sweden for one year. His constructive and pedagogic way in explaining measurement problems have been an excellent help during my research in Sweden.

I greatly appreciate **the Royal Golden Jubilee Ph.D. program** of Thailand Research Fund, **Department of Chemistry**, Faculty of Science and Graduate School, **Chulalongkorn University** for financial supports of this research work both in Thailand and Sweden. I also gratefully thank **Swedish Institute** for partial financial supports for living expense in Sweden.

I would like to thank all former and present **14th floor members**, Sci25 (Mahamakut) Building, Chulalongkorn University for always being very helpful and for creating a pleasant and enjoyable atmosphere to work in. Sincere thanks are also extended to colleagues at the Department of Physical Chemistry, Chalmers University of Technology for their very helpful discussions, friendly atmosphere and many suggestions of life in general during my stay in Göteborg. Especially acknowledgements go to the following persons: **Mikeal Winters** for experimental expertise concerning the UV, fluorescence, TCSPC measurements and everything since the first day until the last day of my stay in Göteborg. **Sasiprapa Sasivilasakorn,** thank you for all paper work helping when I was outside Thailand. And **Dr.Vorawit Banpavijit** who rests in peace, thank you for all of your suggestions and discussions on the syntheses.

I would like to thank all **friends** outside the academic life for encouragements and pleasure in life. **My dear family**, for all encouragements and cheerful throughout the entire study!

CONTENTS

Page

Page

List of Figures

Figure Page

Figure Page

Figure Page

Figure Page

Figure Page

Figure Page

List of Tables

Table Page

Table Page

List of Abbrevitions

a_o	radius of solvent cavity
br	broad
c	speed of light (2.80×10^8 m / s; equation 2.5)
°C	degree Celsius
cm^{-1}	unit of wavenumber (IR)
cm^{-1}	per centimeter (s)
Cpd	compound
d	doublet (NMR)
exp	exponential
FGH	frequency harmonic generator (TCSPC)
ϕ_f	Fluorescence quantum yield
g	gram (s)
h	Plank's constant (equation 2.5)
Hz	hertz
ΔH_f	heat of formation
IC	internal conversion
IR	infrared
ISC	intersystem crossing
J	coupling constant
kcal	kilo calori
k_f	radiative rate constant
k_{nr}	non-radiative rate constant
lit	literature
m	multiplet (NMR)
min	minute (s)
mL	milliliter (s)
mmol	millimole
m.p.	melting point
MS	mass spectrometry

m/z	mass per charge
μ_g,μ_e	ground state and excited state
n	refractive index (equation 2.6)
nm	nanometer (s)
NMR	nuclear magnetic resonance
ns	nanosecond
$\tilde{\nu}$	wavenumber
ppm	parts per million
ps	picosecond
q	quartet (NMR)
s	singlet (NMR)
t	triplet (NMR)
TCSPC	Time-correlated single photon counting
τ_f	fluorescence lifetime
$<\tau>_f$	average fluorescence lifetime
δ	chemical shift
%	percent
λ	wavelength
ε	molar absorptivity
ε	solvent dielectric constant (equation 2.6)
UV	ultraviolet
W	watt (light intensity unit)
X^2	chi square