

## สมบัติทางแสงของพอร์ไฟรินและเมทัลโลพอร์ไฟริน

### The Spectroscopy of Porphyrin and Metallo-Porphyrin

สุภกร บุญยี่น\*, สมลักษณ์ เรืองสุทธรินฤภาพ, กมลเนตร จันทร์แสง และรัตนกร นาคทอง

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Supakorn Boonyuen\*, Somluck Ruangsuttinarupap, Kamolnetr Chanseang

and Ratanakorn Narkthong

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Klong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120\*

Narongsak Chaichit

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Klong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

#### บทคัดย่อ

พอร์ไฟรินเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถพบได้ตามธรรมชาติ เช่น ในฮีโมโกลบินของเซลล์เม็ดเลือดแดง ในคลอโรฟิลล์ และในวิตามินบี 12 พอร์ไฟรินเป็นสารประกอบ วงขนาดใหญ่ และมีความเป็นอะโรมาติก ซึ่งทำให้พอร์ไฟรินมีสมบัติพิเศษในการนำไปประยุกต์ใช้ได้ในงานหลายด้าน งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin (TPP), p-methyltetraphenylporphyrin (TTP), p-methoxyporphyrin (TMP) และ tetrakis (3-chlorophenyl) porphyrin (TCP) ซึ่งสังเคราะห์ได้โดยการนำสารตั้งต้นไพโรลมาให้ความร้อนกับอัลดีไฮด์ในกรดพอร์ฟิโอนิก การศึกษาวิจัยนี้สนใจเปลี่ยนแปลงชนิดอัลดีไฮด์ต่าง ๆ ประกอบด้วย benzaldehyde, p-anisaldehyde, toluenzaldehyde และ 3-chlorobenzaldehyde เพื่อเตรียมอนุพันธ์ที่แตกต่างกัน พบว่าให้ร้อยละของผลผลิตต่ำ 0.96, 0.81, 0.56 และ 0.53 % สำหรับ TPP, TTP, TMP และ TCP ตามลำดับ จากนั้นนำ TPP และอนุพันธ์มาทำปฏิกิริยากับ  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$  และ  $CoCl_2$  เพื่อเติมโลหะเหล่านี้เข้าไปในโครงสร้างกลางวงของพอร์ไฟรินที่เตรียมในสภาวะการให้ความร้อนในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ได้ผลผลิตอยู่ในช่วง 50-90 % TPP และอนุพันธ์ รวมทั้งเมทัลโลพอร์ไฟรินได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค  $^1H-NMR$  และทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง

โดยเทคนิค UV สเปกโทรสโกปี พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเป็นพอร์ไฟริน โดยให้ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 420-430 nm และเมื่อศึกษาสมบัติการวาวแสง (fluorescence) ของพอร์ไฟรินที่สังเคราะห์ได้ ถ้ากระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 420 nm จะให้ค่าการวาวแสง ประมาณ 650 nm

**คำสำคัญ:** พอร์ไฟริน, เตตระฟีนิลพอร์ไฟริน, โลหะพอร์ไฟริน

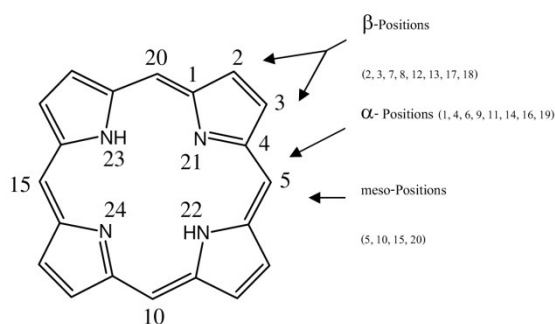
## Abstract

Porphyrin is a group of organic compounds which occurs in many natural sources. The best-known porphyrins are heme, chlorophyll and vitamin B12, based on a heterocyclic compound. It has characteristic of aromaticity that can be applied in many applications. This research focuses on the synthesis of porphyrins, including tetraphenylporphyrin (TPP), p-methyltetraphenylporphyrin (TTP), p-methoxyporphyrin (TMP) and tetrakis(3-chlorophenyl)porphyrin (TCP). The compounds were prepared by the reaction between pyrrole and aldehyde in propionic acid at reflux condition. Aldehydes were varied from benzaldehyde, p-anisaldehyde, toluenzaldehyde to 3-chlorobenzaldehyde. The products yield 0.96, 0.81, 0.56 and 0.53 % for TPP, TTP, TMP and TCP, respectively. TPP and their derivatives were reacted with  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$  and  $CoCl_2$  in dimethylformamide (DMF) by heating. The percentage yields are in range 50-90 %. The chemical structure of TPP and metalloporphyrin were confirmed by  $^1H$ -NMR spectroscopy. The absorptions were studied by UV spectroscopy, showing the absorption in range 420-430 nm. The fluorescence spectroscopy emitted 650 nm light when it was excited at 420 nm.

**Key words:** porphyrins, tetraphenylporphyrin, metalloporphyrin

## 1. บทนำ

พอร์ไฟริน (porphyrin) เป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่ซึ่งมาจากคำว่า purple เป็นภาษากรีก แปลว่าสีม่วง พอร์ไฟรินมีโครงสร้างประกอบด้วยวงไพโรล (pyrrole) จำนวน 4 หน่วย แต่ละหน่วยเชื่อมต่อกันด้วย methane bridge (=CH-) ดังรูปที่ 1 มีทั้งหมด  $22\pi$  อิเล็กตรอน แต่มีเพียง  $18\pi$  อิเล็กตรอนเท่านั้นที่เกิดการเคลื่อนที่ได้ตาม Hückel's rule ( $4n + 2\pi$  อิเล็กตรอน) จึงทำให้โมเลกุลมีความเป็นอะโรมาติก โครงสร้างแสดงเลขระบุตำแหน่งของคาร์บอนในวง [1]

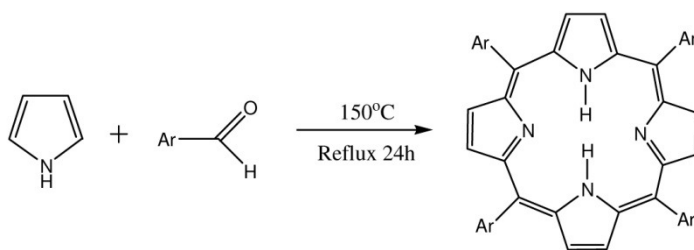


**รูปที่ 1** โครงสร้างของพอร์ไฟริน (กำหนดตัวเลขตามตำแหน่งเพื่อเรียกในการเพิ่มหมู่แทนที่)

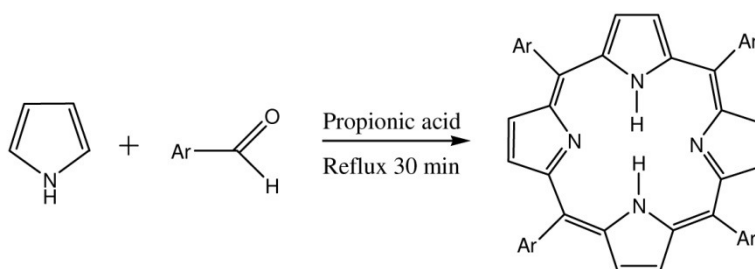
พอร์ไฟรินพบได้มากตามธรรมชาติทั้งในพืชและสัตว์ มีความสำคัญต่อระบบเซลล์ของสิ่งมีชีวิต กล่าวคือพอร์ไฟรินเป็นโครงสร้างหลักของฮีม (heme) ในฮีโมโกลบิน (hemoglobin) ของสัตว์ชั้นสูง และในไมโอโกลบิน (myoglobin) ของสัตว์ชั้นต่ำ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการขนส่งออกซิเจนในสิ่งมีชีวิต พอร์ไฟรินยังเป็นโครงสร้างหลักของวิตามินบี 12 ที่มีตามอวัยวะต่าง ๆ ของสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ เช่น ในตับหรือลำไส้ใหญ่ และยังเป็นโครงสร้างของเอนไซม์ที่มีหน้าที่ในการสลายกรดไขมัน สอร์โมน และช่วยในการกำจัดสารพิษออกจากร่างกาย เช่น เอนไซม์ cytochrome P450 monooxygenase ส่วนในพืชจะเป็นพวกที่มีเม็ดสี โดยเฉพาะที่มีสีเขียว เช่น คลอโรฟิลล์ (chlorophyll) และ คลอโร

(chlorin) ที่ใช้ในการสังเคราะห์แสง นอกจากนี้พอร์ไฟรินยังเป็นโครงสร้างหลักของไซโตโครม (cytochrome) ที่ใช้ในการขนส่งอิเล็กตรอนในกระบวนการหายใจของแบคทีเรีย ยีสต์ พืช และสัตว์ เป็นต้น [1-11]

การสังเคราะห์พอร์ไฟริน Rothemund [12] ได้สังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin ที่มีหมู่แทนที่ในตำแหน่ง meso ขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1936 โดยใช้โพโรลและเบนซัลดีไฮด์ (benzaldehyde) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งเกิดภายใต้ระบบปิดที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แต่ร้อยละของผลผลิตที่ได้มีปริมาณต่ำและเกิดที่สภาวะรุนแรง โดยกระบวนการสังเคราะห์เกิดขึ้นดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 การสังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin โดยวิธี Rothemund [12]



รูปที่ 3 การสังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin โดยวิธี Adler และคณะ

ต่อมาอีกประมาณ 31 ปี Adler และคณะ [13] ได้สังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin ขึ้น ในปี

ค.ศ. 1967 โดยใช้สารตั้งต้นชนิดเดียวกันและทำปฏิกิริยากันในกรดพอร์ปิโอนิก (propionic acid) แต่

ให้ความร้อนเพียง 30 นาที จะเกิด 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin ซึ่งได้ร้อยละของผลผลิตมากกว่า 20 % ปฏิกริยาแสดงดังรูป 3

การสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin (TPP) ด้วยวิธีนี้มีการใช้กันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงและในปริมาณที่สูงกว่าวิธีแรก การเปลี่ยนแปลงหมู่เกาะที่ตำแหน่ง meso-สามารถทำได้โดยใช้อัลดีไฮด์และไพโรลที่มีหมู่แทนที่ต่างกัน ข้อเสียของวิธีนี้คือการใช้กรดโทริฟิโอนิก ซึ่งทำให้ร้อยละผลผลิตต่ำและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเกิดการปนเปื้อนหรือเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ง่าย อย่างไรก็ตาม ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับชนิดและธรรมชาติของสารตั้งต้น

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาสังเคราะห์สารและศึกษาสมบัติของ TPP และอนุพันธ์ และเมทัลโลพอร์ไพริน โดยเทคนิค UV และ fluorescence spectroscopy เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการทำเป็นสีย้อมเซลล์แสงอาทิตย์

## 2. วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์ TPP และอนุพันธ์ (TTP, TMP และ TCP) ทำได้โดยใช้ปฏิกริยาระหว่างเบนซัลดีไฮด์ (3 โมล) และไพโรล (0.5 โมล) ตามวิธีของ Adler [13] โดยให้ความร้อนภายใต้ตัวทำละลายชนิดกรดโทริฟิโอนิกที่อุณหภูมิ 141 °C เป็นเวลา 45 นาที หลังจากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องและให้ตกผลึกในอ่างน้ำแข็ง ล้างผลึกที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้งโดยใช้เมธานอล ผลึกที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งโดยการกรองผ่านคอลัมน์ (silica gel, dichloromethane : hexane, 50 : 50) หลังจากนั้นจึงเก็บผลึกที่ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์และเติมโลหะในลำดับต่อไป ในการศึกษาได้ทำการทดลองเปลี่ยนหมู่

อัลดีไฮด์จากเบนซัลดีไฮด์เป็น p-anisaldehyde, toluenzaldehyde และ 3-chlorobenzaldehyde การสังเคราะห์เมทัลโลพอร์ไพรินทำโดยเตรียมสารประกอบของโลหะ เช่น  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$  และ  $FeCl_2$  (0.3 โมล) ละลายในตัวทำละลาย dimethylformamide DMF และเติมพอร์ไพรินหรืออนุพันธ์ที่เตรียมได้ข้างต้น (TPP, TTP, TMP และ TCP) สกัดส่วนพอร์ไพรินต่อไอออนของโลหะเป็น 1 โมล ต่อ 3 โมล ในสภาวะที่ให้ความร้อนในตัวทำละลาย DMF ที่อุณหภูมิ 155 °C โดยทำปฏิกริยาเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งตามวิธีข้างต้น เช่นเดียวกับการเตรียมพอร์ไพรินก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) fluorescence spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) และ  $^1H$ -NMR spectroscopy (Bruker 400 MHz FT-NMR spectrometer ในตัวทำละลาย  $CDCl_3$  ที่มี tetramethylsilane, TMS เป็นสารมาตรฐาน)

## 3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

พอร์ไพริน อนุพันธ์ และเมทัลโลพอร์ไพรินที่เตรียมได้แสดงในตารางที่ 1 และ 2 ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค  $^1H$ -NMR spectroscopy ให้ผลวิจัยสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [10,14] ยืนยันโครงสร้างที่คล้ายคลึงกันและโปรตอนตำแหน่งต่างๆ ได้ถูกแสดงในตารางที่ 1 และ 2 ผลการตรวจสอบแสดงตำแหน่งของโปรตอนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อเติมไอออนของโลหะนิกเกิลสำหรับทุกกรณีโดยแสดงค่า chemical shift ลดลงในทุกตำแหน่งฟิสิกของโปรตอน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้อย่างสมบูรณ์เมื่อ ไอออนของ

โลหะสามารถเข้าอยู่ในวงได้พอเหมาะ และการจัดเรียงตัวของนิกเกิลสามารถเป็นที่เหลี่ยมแบนราบได้ง่าย ดังพบในโครงสร้างของสารประกอบมหโมเลกุลของนิกเกิลชนิดต่าง ๆ [15] จึงอาจจะสามารถเข้าอยู่ในวงได้ดีและเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนใน

ออร์บิทัล d ระหว่างไอออนของโลหะกับวงพอร์ไฟรินได้ในกรณีสารประกอบโคบอลต์จะแสดงสมบัติพาราแมกเนติก ซึ่งไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี

ตารางที่ 1 ข้อมูลของ  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy ของ TPP และอนุพันธ์

Porphyrin (yield %)	Chemical shift/ppm						
	Proton					Group	
	$\beta$ -position in pyrrole	Ortho	Meta	Para	$J_{o-m}$ (Hz)	$-\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$
TPP (0.96)	8.85	8.28	7.75	7.77	7	-	-
TTP (0.81)	8.85	8.09	7.54	-	8	-	2.70
TMP (0.56)	8.85	8.11	7.28	-	9	4.09	-
TCP (0.53)	8.84	8.20	7.80	8.08	6	-	-

ตัวทำละลาย  $\text{CDCl}_3$ ,  $J_{o-m}$  เป็นค่า coupling constant ระหว่างโปรตอนตำแหน่ง ortho และ meta

ตารางที่ 2 ข้อมูลของ  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy ของเมทัลโลพอร์ไฟรินบางชนิด (Zn และ Ni)

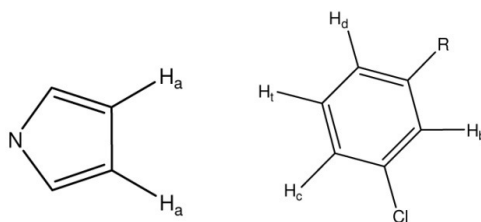
Porphyrin (yield %)	Chemical shift/ppm						
	Proton					Group	
	$\beta$ -position in pyrrole	Ortho	Meta	Para	$J_{o-m}$ (Hz)	$-\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$
ZnTPP (87.28)	8.94	8.20	7.74	7.78	6	-	-
ZnTTP (75.90)	8.95	8.09	7.52	-	7	-	2.62
ZnTMP (90.56)	8.99	8.12	7.29	-	7	4.50	-
NiTTP (60.83)	8.50	7.89	7.45	-	7	-	2.70
NiTPP (54.37)	8.74	8.00	7.67	7.69	6	-	-
NiTMP (76.64)	8.79	7.70	7.25	-	7	4.10	-

ตัวทำละลาย  $\text{CDCl}_3$ ,  $J_{o-m}$  เป็นค่า coupling constant ระหว่างโปรตอนตำแหน่ง ortho และ meta

การสังเคราะห์ให้ผลผลิต CoTPP 54.37 %, CoTTP 58.10 % และ CoTMP 50.67 % ตามลำดับ ทั้งนี้พบว่าสารประกอบโคบอลต์ข้างต้นไม่สามารถ

ตรวจสอบด้วย  $^1\text{H NMR}$  spectroscopy เนื่องจาก  $\text{Co}^{2+}$  มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก ซึ่งต้องทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่เหมาะสมต่อไป เช่น การวิเคราะห์ด้วย

เทคนิค ESR สเปกโทรสโกปี สำหรับกรณี TCP จะมีตำแหน่งโปรตอนบนวงของโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 4 และข้อมูล <sup>1</sup>H-NMR ของ TCP และ สารประกอบเมทัล โลพอร์ไฟริน MTCP (M = Zn, Ni, Co) แสดงในตารางที่ 3



รูปที่ 4 แสดงตำแหน่งโปรตอนของ TCP

ตารางที่ 3 ข้อมูลของ <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy ของ TCP และ MTCP (M = Zn, Ni, Co และตามตำแหน่งของโปรตอนที่แสดงในรูปที่ 4)

Porphyrin (yield %)	Chemical shift/ppm				
	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>t</sub>	H <sub>d</sub>
TCP (0.53)	8.84	8.20	7.80 (J = 6 Hz)	7.80 (2H, J = 6 Hz)	8.08 (J = 6 Hz)
ZnTCP (88.14)	8.95	8.22	7.80 (J = 6 Hz)	7.51 (2H, J = 6 Hz)	8.12 (J = 6 Hz)
NiTCP (66.32)	8.72	8.02	7.73 (J = 6 Hz)	7.54 (2H, J = 6 Hz)	7.91 (J = 6 Hz)
CoTCP (61.28)	*				

ตัวทำละลาย CDCl<sub>3</sub>, \*ไม่สามารถตรวจสอบด้วย <sup>1</sup>H NMR spectroscopy เนื่องจาก Co<sup>2+</sup> มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก

พอร์ไฟรินเป็นสารที่มีโครงสร้างที่เป็น conjugate ภายในวง การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง จะพบการดูดกลืนแสงในช่วง UV (370-430 nm) เป็นช่วงที่เรียกว่า solet band (S-band) ซึ่งมีค่า extinction coefficient ประมาณ  $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งการตรวจพบพีคนี้จะเป็นเอกลักษณ์ของพอร์ไฟรินที่มีลักษณะของ 18- $\pi$  electrons system [16] ในการทดลองได้ติดตามอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงของค่าดังกล่าวเปรียบเทียบกับหมู่แทนที่ในตำแหน่งพาราของวงเบนซีน กลุ่มฟีนอลิกกลุ่มมักจะถูกตรวจพบในช่วง visible light (500-700 nm) ตัวเลขดังกล่าวนี้เรียกว่า Q-bands ซึ่งมีค่า extinction coefficient ประมาณ  $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ต่ำกว่าในกรณีแรก ในการศึกษาพบว่ากลุ่มฟีนอลิกดังกล่าวนี้สัมพันธ์กับระดับพลังงานของ weak transition ของ

first excitation state, S<sub>0</sub> → S<sub>2</sub> [16] ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 แสดงผลการทดลองพบว่าอนุพันธ์ของ TPP จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงช่วง S-band อย่างชัดเจนและมีแนวโน้มเป็นการเคลื่อนทาง red shift ทั้งหมดเมื่อเปรียบเทียบกับ TPP ทั้งนี้เนื่องจากระดับพลังงาน HOMO-LUMO และการแทนที่โปรตอนในวงเบนซีนในโครงสร้างซึ่งน่าจะส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลงและส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านพันธะคู่ที่มีอยู่ในโครงสร้าง ( $\pi$ -conjugate system) ซึ่งจะพบว่าการดูดกลืนแสงในระดับ S<sub>0</sub> → S<sub>2</sub> เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [17] โดยจะเห็นได้ชัดเจนในกรณี

TMP กลุ่ม 4-methoxy จะส่งผลให้อิเล็กตรอนภายใน  $S_0 \rightarrow S_1$  ดังที่พบค่าการดูดกลืนแสงที่สูงขึ้นสำหรับวงมีมากขึ้น และช่วยลดระดับผลต่างพลังงานของ S-band

**ตารางที่ 4** ค่าการดูดกลืน UV-vis spectroscopy และการวาวแสง fluorescence spectroscopy ของ TPP และอนุพันธ์ในตัวทำละลาย DMF

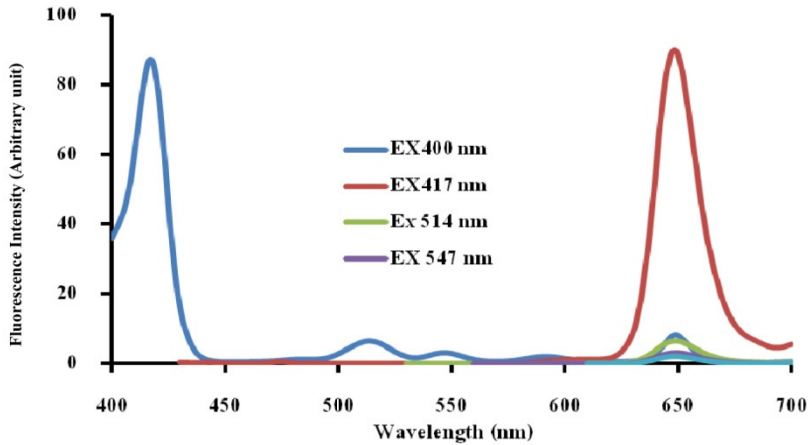
สารประกอบ	ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (nm)		ความยาวคลื่นของการวาวแสง (nm) Emission (excitation)
	S-band	Q-bands	
TPP	417	514 547 591	649 (417)
TTP	419	516 550 594	650 (419)
TMP	421	514 553 594	654 (421)
TCP	418	514 548 591	649 (418)

การติดตามสมบัติการวาวแสงของ TPP และอนุพันธ์ได้ทำการศึกษาในช่วงความยาวคลื่น 400-700 nm หลังจากการกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นของ S-band (ของแต่ละชนิดสาร) พบค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่นช่วงประมาณ 650 nm ดังแสดงในตารางที่ 5 ในการทดลองได้ศึกษาความยาวคลื่นแสงที่แตกต่างในการกระตุ้นโดยอาศัยค่าการดูดกลืน

แสงทั้งในช่วง S-band และ Q-bands พบว่าค่าความยาวคลื่นของการวาวแสงยังตรวจพบที่ตำแหน่งเดิม แต่ค่าความเข้มที่วาวแสงจะมีความแตกต่าง โดยค่าที่เหมาะสมที่สุด (โดยให้ค่าการเปล่งแสงมากที่สุด) คือความยาวคลื่นตำแหน่งที่เกิด S-band ดังแสดงในรูปที่ 5

**ตารางที่ 5** ค่าการดูดกลืนและการวาวแสงของ TPP และอนุพันธ์ รวมทั้งเมทัล โลพอร์ไพเรินบางชนิดในตัวทำละลาย DMF

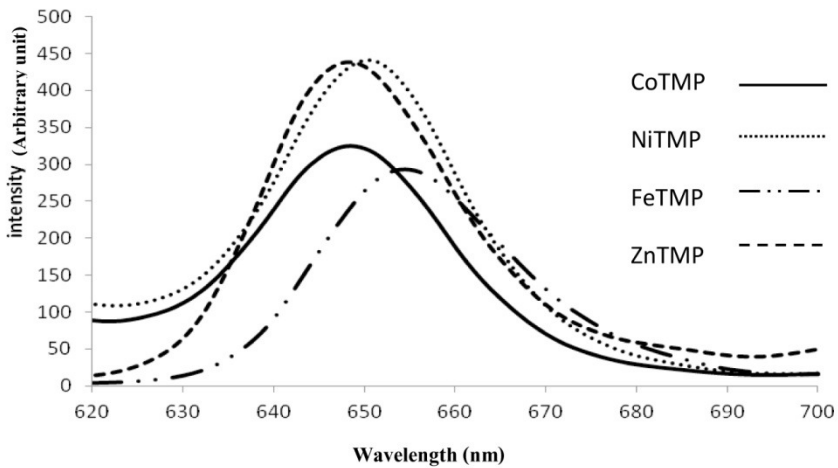
สารประกอบ	ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (nm)		ความยาวคลื่นของการวาวแสง (nm) Emission (Excitation)
	S-band	Q-bands	
ZnTMP	551	590 650 760	648 (551)
CoTMP	530	612 729 759	653 (530)
NiTMP	529	614 649 791	654 (529)
FeTPP	548	589 645 688	647 (548)
FeTTP	516	552 592 648	651 (516)
FeTMP	554	592 651 698	654 (554)
FeTCP	548	588 644 719	648 (548)



รูปที่ 5 การวาวแสงของ TPP และอนุพันธ์ในตัวทำละลาย DMF (EX = excitation wavelength, ความยาวคลื่นแสงที่ใช้กระตุ้น)

อิทธิพลของโลหะไอออนที่แตกต่างใน TMP ต่อการวาวแสงของสารประกอบ ได้ทำการทดสอบโดยเติมไอออนของโลหะทรานซิชันบางชนิด ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  และ  $Co^{2+}$ ) ทั้งนี้ได้ทดสอบ  $Fe^{2+}$  โดยทำการ

สังเคราะห์เช่นเดียวกับกรณีโลหะไอออนชนิดอื่น ๆ ลงไปในวงพอร์ไพรีน พบว่าจะให้ค่าการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงที่ต่างกัันดังแสดงในตารางที่ 5 และรูปที่ 6 และ 7



รูปที่ 6 การวาวแสงของเมทัลโพรพอร์ไฟรินในตัวทำละลาย DM

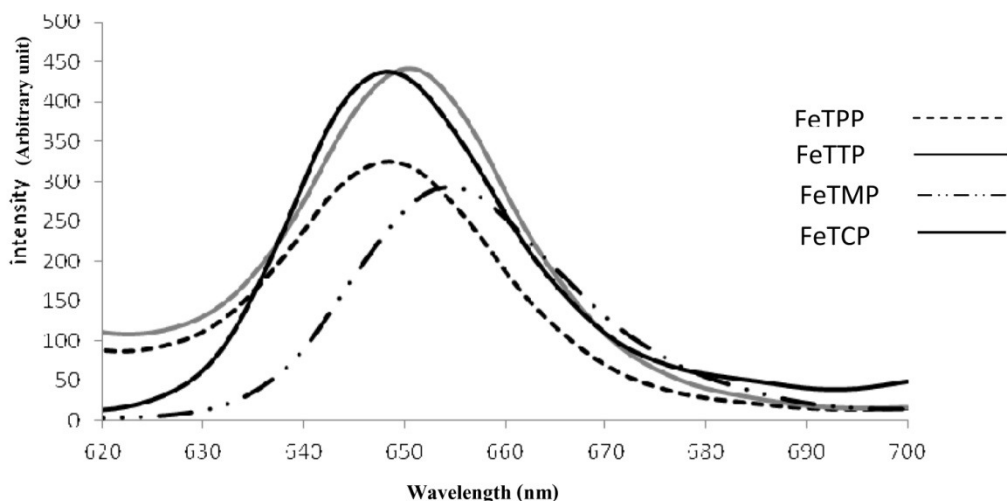
รูปที่ 7 แสดงผลการทดลองเมื่อควบคุมชนิดของลิแกนด์ให้คงที่เป็น TMP พบว่าอิทธิพลของโลหะทรานซิชันไอออนมีผลต่อความยาวคลื่นของ

การวาวแสงของสารประกอบ โดยเหล็กและนิกเกิลมีแนวโน้มเลื่อนไปทาง red shift ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากขนาดของไอออนที่ต่างกััน อย่างไรก็ตาม การ



ติดตามอิทธิพลของลิแกนด์ที่มีผลต่อการวางแสงของสารประกอบกลุ่ม TPP และอนุพันธ์ ได้ศึกษาโดยควบคุมชนิดโลหะทรานซิชันไอออนเป็น  $Fe^{2+}$  โดยผลการทดลองแสดงการเคลื่อนไปทาง red shift สำหรับ

ลิแกนด์ชนิด TMP และ TTP ทั้งนี้อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการให้อิเล็กตรอนของหมู่  $CH_3-$  สำหรับ TTP และของหมู่  $CH_3O-$  สำหรับ TMP



รูปที่ 7 การวางแสงของเหล็กไอออนต่อพอร์ไพรินชนิดต่าง ๆ ในตัวทำละลาย DMF

#### 4. สรุป

การสังเคราะห์ TPP, TTP, TMP และ TCP ซึ่งสังเคราะห์ได้จากการนำไฟโรลมาให้ความร้อนกับอัลดีไฮด์ในกรดโทริฟิโอนิก และเปรียบเทียบการเปลี่ยนหมู่ของอัลดีไฮด์ (benzaldehyde, p-anisaldehyde, toluenzaldehyde และ 3-chlorobenzaldehyde) เพื่อเตรียมอนุพันธ์ต่าง ๆ โดยให้ร้อยละของผลผลิตพอร์ไพรินในช่วง 0.96, 0.81, 0.56 และ 0.53 % สำหรับ TPP, TTP, TMP และ TCP ตามลำดับ

การสังเคราะห์เมทัลโลพอร์ไพรินทำได้โดยนำ TPP และอนุพันธ์มาทำปฏิกิริยากับเกลือของโลหะ เช่น  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$  และ  $FeCl_2$  เมื่อเติมเกลือของโลหะเหล่านี้เข้าไปในโครงสร้างของพอร์ไพริน โดยเตรียมในสภาวะการให้ความร้อนใน DMF ได้ร้อยละ

ของผลผลิตอยู่ในช่วง 50-90 % และพบว่าไอออนของโลหะที่ให้ร้อยละผลผลิตสูงที่สุด คือ  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  ตามลำดับ

การศึกษาสมบัติทางแสงของ TPP อนุพันธ์ และเมทัลโลพอร์ไพรินโดยเทคนิค UV-vis spectroscopy และสมบัติการวางแสง (fluorescence spectroscopy) ที่ความยาวคลื่น 300-700 nm พบว่าค่าที่วัดได้ของสารที่เตรียมได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน คือ absorption spectra มีค่าประมาณ 420 nm และ emission spectra มีค่าประมาณ 650 nm แสดงว่าการเปลี่ยนหมู่เกาะตำแหน่งพาราของอัลดีไฮด์มีผลเพียงเล็กน้อยต่อชั้นระดับพลังงานของ TPP และอนุพันธ์ ประกอบกับยังคงรักษาสภาพโครงสร้างของพอร์ไพรินให้เป็นวงอยู่ได้

## 5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ผู้สนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ทุนสนับสนุนการวิจัย มธ. และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือเพื่อให้งานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์

## 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Wikipedia, Porphyrin, Available Source: <http://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin>.
- [2] Kunkely, H. and Vogler, H., 2007, Photodemetalation of silver (II) tetraphenylporphyrin, *Inorg. Chem. Commun.* 10:, 479-481.
- [3] Wiehe, A., Shaker, Y.M., Brandt, J.C., Mebs, S. and Senge, M.O, 2005, Lead structures for applications in photodynamic therapy, Part 1: Synthesis and variation of m-THPC (temoporfin) related amphiphilic A2BC-type porphyrins, *Tetrahedron* 23: 5535-5564.
- [4] Berg, K., Hogset, A., Prasmickaite, L., Weyergang, A., Bonsted, A., Dietze, A., Lou, P.J., Bown, S. and Norum, O.J., Mollergard, H.M.T., Selbo, P.K., 2006, Photochemical internalization (PCI): A novel technology for activation of endocytosed therapeutic agents, *Med. Laser Appl.* 21: 239-250.
- [5] del C. Batlle, A.M., 1993, Porphyrins, porphyrias, cancer and photodynamic therapy — a model for carcinogenesis, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 20: 5-22.
- [6] Ishikawa, Y., Yamakawa, N. and Uno, T., 2007, Synthetic control of interchromophoric interaction in cationic bis-porphyrins toward efficient DNA photocleavage and singlet oxygen production in aqueous solution, *Bioorg. Med. Chem.* 15: 5230-5238.
- [7] Temelli, B. and Unaleroğlu, C., 2009, Synthesis of meso-tetraphenyl porphyrins via condensation of dipyrromethanes with N-tosyl imines, *Tetrahedron* 65: 2043-2050.
- [8] Zakavi, S., Omidyan, R., Ebrahimi, L. and Heidarzadi, F., 2011, Substitution effects on the UV-vis and <sup>1</sup>H NMR spectra of the dications of meso and/or β substituted porphyrins with trifluoroacetic acid: Electron-deficient porphyrins compared to the electron-rich ones, *Inorg. Chem. Commun.* 14: 1827-1832.
- [9] Nielsen, C.B. and Krebs, F.C., 2005, Aspects of investigating scrambling in the synthesis of porphyrins: Different analytical methods, *Tetrahedron Lett.* 46: 5935-5939.
- [10] Seidel, R.W., Goddard, R., Hoch, C., Breidung, J. and Oppel, I.M., 2011, On the structure of unsolvated free-base 5,10,15,20-tetra (3-pyridyl) porphyrin, *J. Mol. Structure* 985: 307-315.
- [11] Scamporrino, E., Mineo, P. and Vitalini, D., 2011, Covalent nano-clip and nano-box compounds based on free base porphyrins, *Tetrahedron* 67: 3705-3713.
- [12] Rothmund, P., 1935, Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.* 57: 2010-2011.

- [13] Adler, A.D., Longo, F.R., Finarelli, J.D., Goldmacher, J., Assour, J., Korsakoff, L., 1967, A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine, *J. Org. Chem.* 32: 476-476.
- [14] Moonsin, P., Sirithip, K., Jungsuttiwong, S., Keawin, T., Sudyoadsuk, T. and Promarak, V., 2011, meso-Multi (iodophenyl) porphyrins: Synthesis, isolation, and identification, *Tetrahedron Lett.* 52: 4795-4798.
- [15] Zhou, W., Cao, Z., Jiang, S., Huang, H., Deng, L., Liu, Y., Shen, P., Zhao, B., Tan, S. and Zhang, X., 2012, Porphyrins modified with a low-band-gap chromophore for dye-sensitized solar cells, *Org. Electronics* 13: 560-569.
- [16] Sargsyan, G., MacLeod, B.L., Tohgha, U. and Balaz, M., 2012, Sequence and linker dependent chiral dimerization of DNA-porphyrin conjugates, *Tetrahedron* 68: 2093-2099.
- [17] Venkatramaiah, N., Ramakrishna, B., Kumar, A.R., Veeraiah, N. and Venkatesan, R., 2012, Enhanced stokes shift of S<sub>2</sub>→S<sub>0</sub> emission and structural investigations of Sn (IV) porphyrins doped hybrid borate glasses, *J. Alloys Comp.* 513: 318-323.