

## สมบัติทางแสงของพอร์ไฟรินและเมทัลโลพอร์ไฟริน

### The Spectroscopy of Porphyrin and Metallo-Porphyrin

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

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ณรงค์ศักดิ์ ชัยจิต

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 ในฮีมของเซลล์เม็ดเลือดแดง ในคลอโรฟิลล์ และในวิตามินบี 12 พอร์ไฟรินเป็นสารประกอบ วงขนาดใหญ่ และมีความเป็นอะโรมาติก ซึ่งทำให้พอร์ไฟรินมีสมบัติพิเศษในการนำไปประยุกต์ใช้ได้ในงานหลายด้าน งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin (TPP), p-methyltetraphenylporphyrin (TTP), p-methoxyporphyrin (TMP) และ tetrakis (3-chlorophenyl) porphyrin (TCP) ซึ่งสังเคราะห์ได้โดยการนำสารตั้งต้นไพโรลมาให้ความร้อนกับอัลดีไฮด์ในกรดพอร์ฟิโอนิก การศึกษาวิจัยนี้สนใจเปลี่ยนชนิดอัลดีไฮด์ต่าง 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

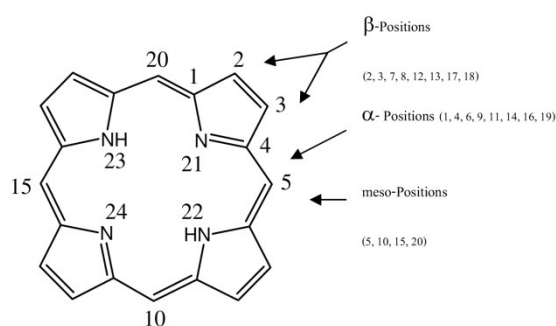
## Abstract

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]

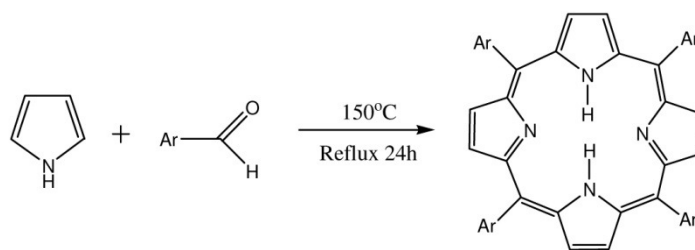


**รูปที่ 1** โครงสร้างของพอร์ไฟริน (กำหนดตัวเลขตามตำแหน่งเพื่อเรียกในการเพิ่มหมู่แทนที่)

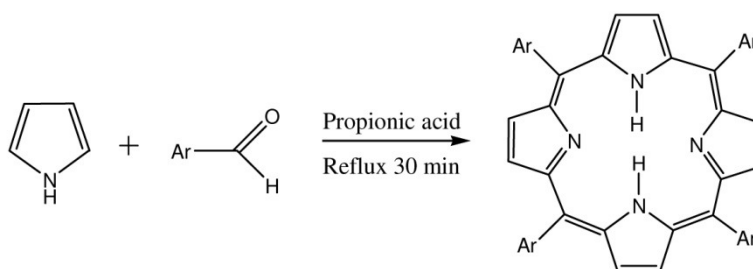
พอร์ไฟรินพบได้มากตามธรรมชาติทั้งในพืชและสัตว์ มีความสำคัญต่อระบบเซลล์ของสิ่งมีชีวิต กล่าวคือพอร์ไฟรินเป็นโครงสร้างหลักของฮีม (heme) ในฮีโมโกลบิน (hemoglobin) ของสัตว์ชั้นสูง และในไมโอโกลบิน (myoglobin) ของสัตว์ชั้นต่ำ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการขนส่งออกซิเจนในสิ่งมีชีวิต พอร์ไฟรินยังเป็นโครงสร้างหลักของวิตามินบี 12 ที่มีตามอวัยวะต่าง ๆ ของสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ เช่น ในตับหรือลำไส้ใหญ่ และยังเป็นโครงสร้างของเอนไซม์ที่มีหน้าที่ในการสลายกรดไขมัน สอร์โโมน 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 % ปฏิบัติตามแสดงดังรูป 3

การสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin (TPP) ด้วยวิธีนี้มีการใช้กันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงและในปริมาณที่สูงกว่าวิธีแรก การเปลี่ยนแปลงหมู่เกาะที่ตำแหน่ง meso-สามารถทำได้โดยใช้อัลดีไฮด์และไพโรลที่มีหมู่แทนที่ต่างกัน ข้อเสียของวิธีนี้คือการใช้กรดโพธิโอนิก ซึ่งทำให้ร้อยละผลผลิตต่ำและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้เกิดการปนเปื้อนหรือเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ง่าย อย่างไรก็ตาม ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับชนิดและธรรมชาติของสารตั้งต้น

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาสังเคราะห์สารและศึกษาสมบัติของ TPP และอนุพันธ์ และเมทัลโลพอร์ไฟริน โดยเทคนิค UV และ fluorescence spectroscopy เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการทำเป็นสีย้อมเซลล์แสงอาทิตย์

## 2. วิธีการวิจัย

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

อัลดีไฮด์จากเบนซัลดีไฮด์เป็น p-anisaldehyde, tolubenzadehyde และ 3-chlorobenzadehyde การสังเคราะห์เมทัลโลพอร์ไฟรินทำโดยเตรียมสารประกอบของโลหะ เช่น  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$  และ  $FeCl_2$  (0.3 โมล) ละลายในตัวทำละลาย dimethylformamide DMF และเติมพอร์ไฟรินหรืออนุพันธ์ที่เตรียมได้ข้างต้น (TPP, TTP, TMP และ TCP) สัดส่วนพอร์ไฟรินต่อไอออนของโลหะเป็น 1 โมลต่อ 3 โมล ในสภาวะที่ให้ความร้อนในตัวทำละลาย DMF ที่อุณหภูมิ 155 °C โดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งตามวิธีข้างต้น เช่นเดียวกับการเตรียมพอร์ไฟรินก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค 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

พอร์ไฟริน อนุพันธ์ และเมทัลโลพอร์ไฟรินที่เตรียมได้แสดงในตารางที่ 1 และ 2 ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค  $^1H$ -NMR spectroscopy ให้ผลวิจัยสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [10,14] ยืนยันโครงสร้างที่คล้ายคลึงกันและโปรตอนตำแหน่งต่างๆ ได้ถูกแสดงในตารางที่ 1 และ 2 ผลการตรวจสอบแสดงตำแหน่งของโปรตอนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อเติมไอออนของโลหะ निकเกิดสำหรับทุกกรณีโดยแสดงค่า chemical shift ลดลงในทุกตำแหน่งฟิสิกของโปรตอน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้อย่างสมบูรณ์เมื่อไอออนของ

โลหะสามารถเข้าอยู่ในวงได้พอเหมาะ และการจัดเรียงตัวของนิกเกิลสามารถเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบได้ง่าย 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<br>(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)

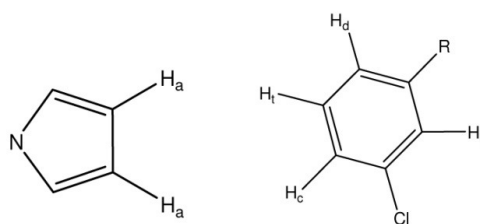
| Porphyrin<br>(yield %) | Chemical shift/ppm           |       |      |      |                |                 |                |
|------------------------|------------------------------|-------|------|------|----------------|-----------------|----------------|
|                        | Proton                       |       |      |      |                | 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  $^1\text{H-NMR}$  ของ TCP และ สารประกอบเมทัลโลพอร์ไฟริน MTCP ( $M = \text{Zn, Ni, Co}$ ) แสดงในตารางที่ 3



รูปที่ 4 แสดงตำแหน่งโปรตอนของ TCP

ตารางที่ 3 ข้อมูลของ  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy ของ TCP และ MTCP ( $M = \text{Zn, Ni, Co}$  และตามตำแหน่งของโปรตอนที่แสดงในรูปที่ 4)

| Porphyrin<br>(yield %) | Chemical shift/ppm |       |                             |                                 |                             |
|------------------------|--------------------|-------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
|                        | $H_a$              | $H_b$ | $H_c$                       | $H_t$                           | $H_d$                       |
| TCP (0.53)             | 8.84               | 8.20  | 7.80 ( $J = 6 \text{ Hz}$ ) | 7.80 ( $2H, J = 6 \text{ Hz}$ ) | 8.08 ( $J = 6 \text{ Hz}$ ) |
| ZnTCP (88.14)          | 8.95               | 8.22  | 7.80 ( $J = 6 \text{ Hz}$ ) | 7.51 ( $2H, J = 6 \text{ Hz}$ ) | 8.12 ( $J = 6 \text{ Hz}$ ) |
| NiTCP (66.32)          | 8.72               | 8.02  | 7.73 ( $J = 6 \text{ Hz}$ ) | 7.54 ( $2H, J = 6 \text{ Hz}$ ) | 7.91 ( $J = 6 \text{ Hz}$ ) |
| CoTCP (61.28)          | *                  |       |                             |                                 |                             |

ตัวทำละลาย  $\text{CDCl}_3$ , \*ไม่สามารถตรวจสอบด้วย  $^1\text{H NMR}$  spectroscopy เนื่องจาก  $\text{Co}^{2+}$  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 ในการศึกษาพบว่ากลุ่มฟีนอลิกกลุ่มนี้สัมพันธ์กับระดับพลังงานของ weak transition ของ

first excitation state,  $S_0 \rightarrow S_2$  [16] ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 แสดงผลการทดลองพบว่าอนุพันธ์ของ TPP จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงช่วง S-band อย่างชัดเจนและมีแนวโน้มเป็นการเคลื่อนทาง red shift ทั้งหมดเมื่อเปรียบเทียบกับ TPP ทั้งนี้เนื่องจากระดับพลังงาน HOMO-LUMO และการแทนที่โปรตอนในวงเบนซีนในโครงสร้างซึ่งน่าจะส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลงและส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านพันธะคู่ที่มีอยู่ในโครงสร้าง ( $\pi$ -conjugate system) ซึ่งจะพบว่าการดูดกลืนแสงในระดับ  $S_0 \rightarrow S_2$  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

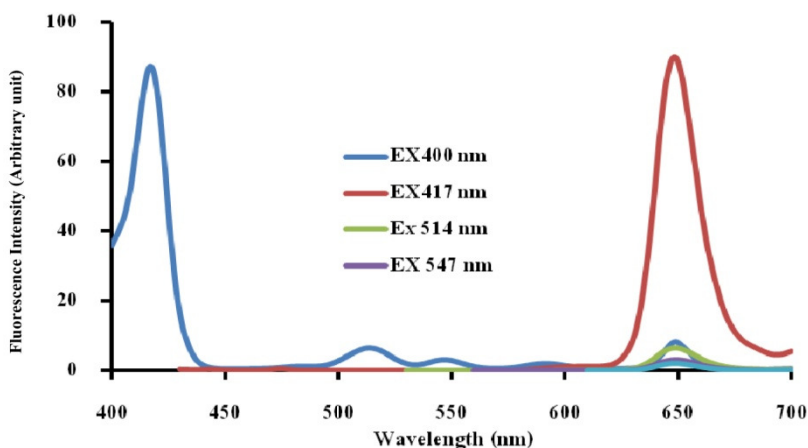
| สารประกอบ | ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (nm) |             | ความยาวคลื่นของการวาวแสง (nm)<br>Emission (excitation) |
|-----------|-----------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------|
|           | S-band                            | Q-bands     |                                                        |
| 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 รวมทั้งเมทัลโลพอร์ไฟรินบางชนิดในตัวทำละลาย DMF

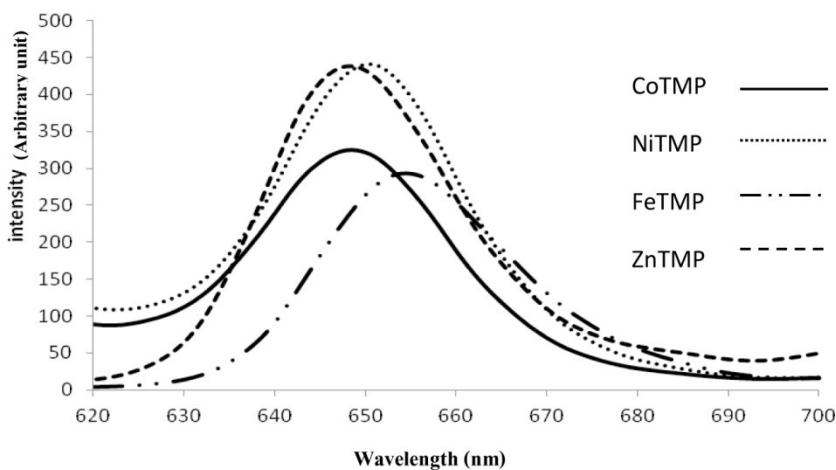
| สารประกอบ | ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (nm) |             | ความยาวคลื่นของการวาวแสง (nm)<br>Emission (Excitation) |
|-----------|-----------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------|
|           | S-band                            | Q-bands     |                                                        |
| 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 ได้ทำการทดสอบ โดยเติมไอออนของโลหะทรานซิชันบางชนิด ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  และ  $Co^{2+}$ ) ทั้งนี้ได้ทดสอบ  $Fe^{2+}$  โดยทำการ

สังเคราะห์เช่นเดียวกับกรณีโลหะไอออนชนิดอื่น ๆ ลงไปในวงฟอร์ไพริน พบว่าจะให้ค่าการดูดกลืนแสง และการเปล่งแสงที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 5 และรูปที่ 6 และ 7



รูปที่ 6 การวาวแสงของเมทัลโลฟอร์ไพรินในตัวทำละลาย DM

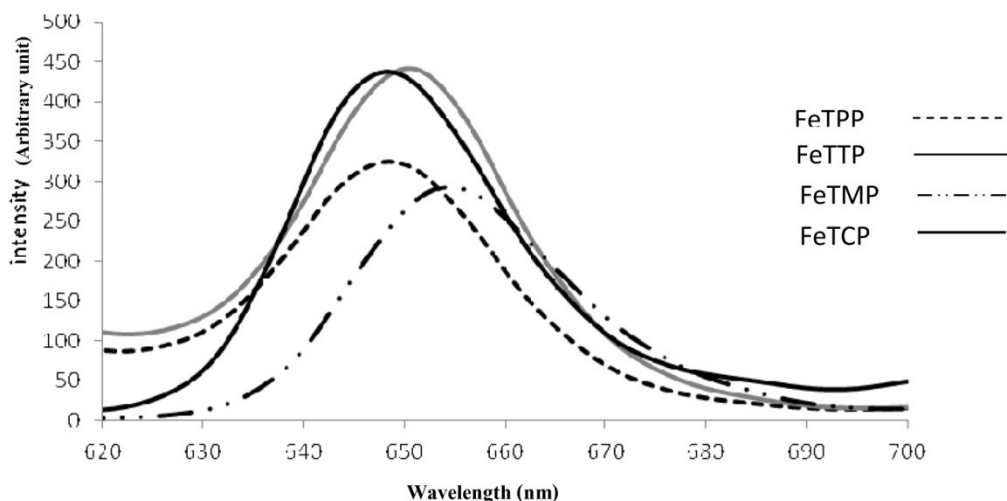
รูปที่ 7 แสดงผลการทดลองเมื่อควบคุมชนิดของลิแกนด์ให้คงที่เป็น TMP พบว่าอิทธิพลของโลหะทรานซิชันไอออนมีผลต่อความยาวคลื่นของ

การวาวแสงของสารประกอบ โดยเหล็กและนิกเกิลมีแนวโน้มเลื่อนไปทาง red shift ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากขนาดของไอออนที่ต่างกัน อย่างไรก็ตาม การ



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

ลิแกนด์ชนิด TMP และ TTP ทั้งนี้อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการให้อิเล็กตรอนของหมู่  $\text{CH}_3$ - สำหรับ TTP และของหมู่  $\text{CH}_3\text{O}$ - สำหรับ TMP



รูปที่ 7 การวางแสงของเหล็กไอออนต่อฟอร์ไพรีนชนิดต่าง ๆ ในตัวทำละลาย DMF

#### 4. สรุป

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

การสังเคราะห์เมทัลโลฟอร์ไพรีนทำได้โดยนำ TPP และอนุพันธ์มาทำปฏิกิริยากับเกลือของโลหะ เช่น  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  และ  $\text{FeCl}_2$  เมื่อเติมเกลือของโลหะเหล่านี้เข้าไปในโครงสร้างของฟอร์ไพรีน โดยเตรียมในสภาวะการให้ความร้อนใน DMF ได้ร้อยละ

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

การศึกษาสมบัติทางแสงของ TPP อนุพันธ์ และเมทัลโลฟอร์ไพรีนโดยเทคนิค 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 ประกอบกับยังคงรักษาภาพโครงสร้างของฟอร์ไพรีนให้เป็นวงอยู่ได้

## 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 Unaleroglu, 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 Heidarizadi, F., 2011, Substitution effects on the UV-vis and  $^1\text{H}$  NMR spectra of the dications of meso and/or  $\beta$  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.