

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับแอลไคน์

Synthesis of Alkyne-Linked Porphyrin Complexes

โดย

นายศตวัฒน์ งามพัทราพันธุ์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

โครงการ การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อด้วยแอลโคน์

โดย นายศตวัฒน์ งามพัตราพันธุ์


ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


คณะกรรมการสอบโครงการ

1. รองศาสตราจารย์ ดร.ไพฑูรย์ รัชตะสาคร
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา
3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน

ประธานกรรมการ
กรรมการ
อาจารย์ที่ปรึกษา

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน)
อาจารย์ที่ปรึกษา


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 10 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2563

Project Title Synthesis of Alkyne-Linked Porphyrin Complexes
Student Name Mr. Satawat Ngampattrapan Student ID 5933093023
Advisor Name Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

Porphyrin is macrocyclic aromatic compound which has great chemical and physical properties. The extension of the π -conjugation system is a predominant method to enhance properties of porphyrin. Using an alkyne as a linker result in the strong conjugation of porphyrin and linker which provided better chemical reactivity and electrochemical properties. An alkyne-linked porphyrin complex (Zn-(DMAPE)₂DMP) was synthesized through Sonogashira coupling reaction of porphyrin building block (Zn-DMP) and aryl substituent alkyne (DMAPE) in moderate yield (21%). building block porphyrins were synthesized by condensation of dipyrromethene and mesitaldehyde and subsequence metallation with Zn²⁺ and Mn²⁺. An aryl substituent alkyne was synthesized through step-wise synthesis from trimethylsilylacetylene and 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline. The electrochemical properties of all porphyrin products were investigated by cyclic voltammetry. A free-base porphyrin (DMP) was undergo two steps oxidation and two steps reversible reduction. In addition, a zinc porphyrin complex result in easily oxidized relate to DMP while the Mn-DMP could be reduced in two step which are reduction of center metal ion and porphyrin ring. However, Zn-(DMAPE)₂DMP didn't show any oxidation or reduction response to a cyclic voltammetry. In future, derivatives of alkyne-linked porphyrin complex should be synthesized and could be investigated properly

Keyword: porphyrin, alkyne-linked porphyrin, cyclic voltammetry

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ท่านได้ใส่ใจ ดูแล ช่วยเหลือ และให้คำแนะนำในการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย รวมทั้งท่านได้ให้คำปรึกษาในการเขียนรายงานฉบับนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ไพฑูรย์ รัชตะสาคร ที่กรุณาสละเวลาเพื่อตรวจทาน แก้ไข และให้เกียรติเป็นประธานกรรมการในการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา ที่ท่านได้ให้คำปรึกษา และคำแนะนำเพิ่มเติมเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ อีกทั้งท่านยังได้กรุณาสละเวลาเพื่อตรวจทาน แก้ไข และให้เกียรติเป็นกรรมการในการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คุณจริยา ที่คอยให้คำปรึกษาชี้แนะ ให้ความรู้ในการใช้เครื่องมือ และให้ความช่วยเหลือทุกด้านที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์ และสารเคมี ต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.2 การสังเคราะห์ 4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenylethyne (DMAPE)	11
2.3.2.1 การสังเคราะห์ 1-(4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenyl)-2-trimethylsilylethyne (DMAP-TMSE)	11
2.3.2.2 การสังเคราะห์ 4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenylethylene (DMAPE)	11
2.3.3 การสังเคราะห์ [5,15-Bis(4'- <i>N,N</i> -dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) (Zn-(DMAPE) ₂ DMP)	12
2.3.3.1 การสังเคราะห์ (5,15-Dibromo-10,20-dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-Br ₂ DMP)	12
2.3.3.2 การสังเคราะห์ [5,15-Bis(4'- <i>N,N</i> -dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) (Zn-(DMAPE) ₂ DMP)	12
2.3.4 ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)	13
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	14
3.1 การออกแบบโมเลกุลเป้าหมายและการสังเคราะห์	14
3.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ 5,15-Dimesitylporphyrin (DMP)	15
3.2.1 การสังเคราะห์ Dipyrrromethene	15
3.2.2 การสังเคราะห์ 5,15-Dimesitylporphyrin (DMP)	16
3.2.3 การสังเคราะห์ (5,15-Dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-DMP)	17
3.2.4 การสังเคราะห์ (5,15-Dimesitylporphyrinato)manganese(II)	19
3.3 การสังเคราะห์ 4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenylethyne (DMAPE)	20
3.3.1 การสังเคราะห์ 1-(4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenyl)-2-trimethylsilylethyne (DMAP-TMSE)	20
3.3.2 การสังเคราะห์ 4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenylethylene (DMAPE)	22
3.4 การสังเคราะห์ [5,15-Bis(4'- <i>N,N</i> -dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) (Zn-(DMAPE) ₂ DMP)	23
3.4.1 การสังเคราะห์ (5,15-Dibromo-10,20-dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-Br ₂ DMP)	23

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4.2 การสังเคราะห์ [5,15-Bis(4'- <i>N,N</i> -dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) (Zn-(DMAPE) ₂ DMP)	24
3.5 ไซคลิกโวลแทมเมทรี	25
3.5.1 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของ 5,15-dimesitylporphyrin (DMP)	25
3.5.2 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของ (5,15-Dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-DMP) (3) และ (5,15-Dimesitylporphyrinato)manganese(II) (Mn-DMP)	27
3.5.3 ไซคลิกโวลแทมเมทรีของ [5,15-Bis(4'- <i>N,N</i> -dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) (Zn-(DMAPE) ₂ DMP)	29
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	32
เอกสารอ้างอิง	33
ภาคผนวก	35
ประวัติผู้วิจัย	37

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	โครงสร้างทั่วไปของพอร์ไฟริน	1
1.2	โครงสร้างการซ้อนทับกันของพอร์ไฟริน	2
1.3	โครงสร้างของ [16]-annulene และ [18]-annulene ของพอร์ไฟริน	3
1.4	หมายเลขตำแหน่งของคาร์บอนบนพอร์ไฟรินตามระบบของ IUPAC	3
1.5	การสังเคราะห์พอร์ไฟรินผ่าน MacDonald [2+2]	4
1.6	การสังเคราะห์พอร์ไฟรินผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นของ dipyrromethene และ แอลดีไฮด์	4
1.7	โครงสร้างของพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกันที่ตำแหน่ง <i>meso</i>	6
1.8	โครงสร้างของพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับหมู่เชื่อมต่อกันที่ตำแหน่ง <i>meso</i>	6
3.1	โครงสร้างทั่วไปของโมเลกุลเป้าหมาย	14
3.2	แผนผังการสังเคราะห์ Zn-(DMAPE) ₂ -DMP	15
3.3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นของ dipyrromethene	16
3.4	¹ H NMR spectrum ของ dipyrromethene	16
3.5	¹ H NMR spectrum ของ DMP	17
3.6	สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ของ Zn ²⁺	18
3.7	¹ H NMR spectrum ของ Zn-DMP	18
3.8	¹ H NMR spectrum ของ Mn-DMP	19
3.9	กลไกการเกิดปฏิกิริยา Sonogashira coupling ของ DMPE-TMSE	21
3.10	¹ H NMR spectrum ของ DMAPE-TMSE	22
3.11	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ DMAPE	22
3.12	¹ H NMR spectrum ของ DMAPE	23
3.13	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Zn-Br ₂ DMP	24
3.14	¹ H NMR spectrum ของ Zn-Br ₂ DMP	24
3.15	¹ H NMR spectrum ของ Zn-(DMAPE) ₂ DMP	25
3.16	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมและ E_{pa} ของ DMP	26
3.17	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมและ $E_{1/2}$ ของ DMP	27
3.18	สมการแสดงปฏิกิริยารีดักชันของ DMP	27
3.19	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Zn-DMP และ Mn-DMP	28

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
3.20	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Zn-DMP	29
3.21	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Zn-(DMAPE) ₂ DMP	30
3.22	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Zn-(DMAPE) ₂ DMP	30
A-1	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Zn-DMP	36

สัญลักษณ์และคำย่อ

คำย่อ

α	=	alpha
Ar	=	aryl or aromatic group
β	=	beta
°C	=	degree celsius
d	=	doublet (NMR)
dd	=	doublet of doublet (NMR)
g	=	gram
h	=	hour
Hz	=	hertz
<i>i</i> -	=	iso
m	=	multiplet (NMR)
M	=	molar
mg	=	milligram
MHz	=	megahertz
mL	=	milliliter
mmol	=	millimole
mol	=	mole
nm	=	nanometer
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	=	part per million

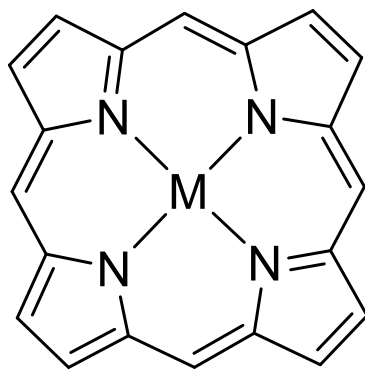
s	=	second
s	=	singlet (NMR)
t	=	triplet (NMR)
TLC	=	thin layer chromatography
V	=	Volt
δ	=	chemical shift
π	=	pi
%	=	percent

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พอร์ไฟรินเป็นสารประกอบอินทรีย์ ที่มีระบบพายคอนจูเกตที่เชื่อมต่อกันครบทั้งวง มีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังแสดงในรูปที่ 1.1 ทำให้มีความเสถียร และมีสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าที่น่าสนใจ พบได้ในธรรมชาติหรือจากการสังเคราะห์ อนุพันธ์ของพอร์ไฟรินที่พบในธรรมชาตินั้นมีบทบาทอย่างยิ่งต่อกระบวนการต่าง ๆ ในสิ่งมีชีวิต¹ เช่น เป็นส่วนประกอบของฮีโมโกลบิน (hemoglobin) ในเซลล์เม็ดเลือดแดง เป็นองค์ประกอบหลักของคลอโรฟิลล์ (chlorophyll) ที่เป็นรงควัตถุสำคัญในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช จากสมบัติต่าง ๆ ที่น่าสนใจ ทำให้สารประกอบกลุ่มนี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในรูปแบบต่าง ๆ เช่น เป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์^{1, 2}



รูปที่ 1.1 โครงสร้างทั่วไปของพอร์ไฟริน

จากประโยชน์ที่หลากหลายของอนุพันธ์พอร์ไฟริน ทำให้ปัจจุบันมีการศึกษาเกี่ยวกับอนุพันธ์พอร์ไฟรินอย่างแพร่หลาย โดยอนุพันธ์หนึ่งที่มีความสนใจอย่างมาก คือ อนุพันธ์ในกลุ่มของคอนจูเกตพอร์ไฟริน (conjugated porphyrin) ซึ่งมีการขยายระบบพายคอนจูเกตของพอร์ไฟริน โดยอาศัยการเชื่อมต่อกับหมู่แทนที่ ที่มีระบบพายคอนจูเกต เช่น แอลคีน แอลไคน์ อิมีน เอโซ และ แอริล ทำให้โครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์และระดับพลังงานของโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไป และส่งผลให้มีสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าที่โดดเด่นมากขึ้น จึงเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง² รวมถึงการใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับสารอินทรีย์ด้วย³⁻⁶

สำหรับหมู่เชื่อมต่อของคอนจูเกตพอร์ไฟรินที่น่าสนใจเป็นพิเศษ คือ แอลไคน์ ทั้งนี้เพราะแอลไคน์แสดงการเกิดคอนจูเกชันต่อกับวงพอร์ไฟรินได้สมบูรณ์กว่าหมู่เชื่อมต่อนชนิดอื่น ๆ เนื่องจากทั้งโมเลกุลสามารถวางตัวในระนาบเดียวกันและมีพาย-ออร์บิทัล (π -orbital) ขนานกัน จึงเกิดคอนจูเกชันต่อกันได้ดี^{7, 8} นอกจากนี้ อนุพันธ์พอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับหมู่แอลไคน์ (alkyne-linked porphyrin) ยังสังเคราะห์ได้จาก

ปฏิกิริยาคัปปลิงที่ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะพัลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา^{8, 9} เพื่อประโยชน์ในการนำไปใช้งาน เช่น การมีหมู่ให้อิเล็กตรอนและหมู่รับอิเล็กตรอนในโครงสร้าง ทำให้มีสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าที่ดีขึ้น¹⁰ การเติมหมู่แอลคิลเพื่อเพิ่มความสามารถในการละลาย¹¹

จากการที่สารประกอบเชิงซ้อนของอนุพันธ์พอร์ไฟรินมีสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าที่น่าสนใจ ประกอบกับการประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ อย่างแพร่หลาย อีกทั้งการศึกษาอนุพันธ์ของสารประกอบพอร์ไฟรินนั้นยังไม่หลากหลาย ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมุ่งเน้นการออกแบบและสังเคราะห์อนุพันธ์ของพอร์ไฟรินชนิดใหม่ ที่เชื่อมต่อแอลโคไลน์ ที่มีสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าที่เหมาะสม

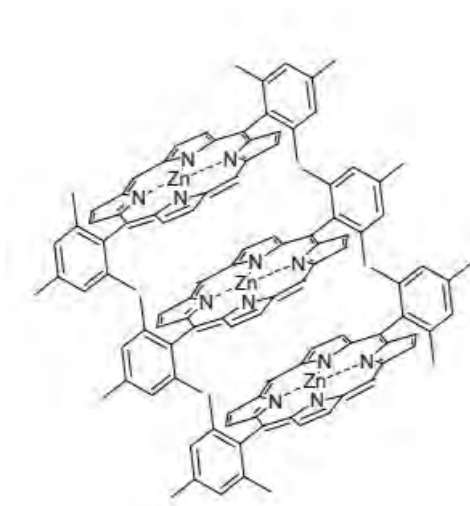
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับหมู่แอลโคไลน์ และศึกษาผลกระทบของหมู่แทนที่ต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

1.3 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 พอร์ไฟริน

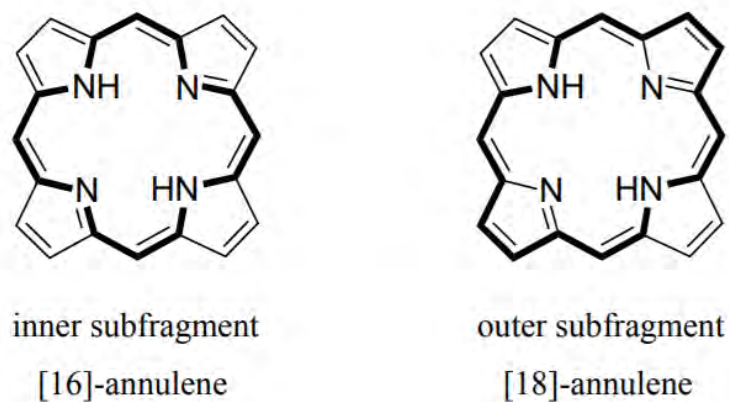
พอร์ไฟรินเป็นสารประกอบอินทรีย์กลุ่ม macrocyclic aromatic ที่ประกอบไปด้วยวงแหวนพิริโรล 4 วงเชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอน 4 ตำแหน่ง พอร์ไฟรินมีโครงสร้างลักษณะเป็นวงแบนราบ ประกอบด้วยระบบไพคอนจูเกตตลอดทั้งวง ซึ่งส่งผลทำให้พอร์ไฟรินมีแนวโน้มที่จะซ้อนทับกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุลแบบ ไพ-ไพ ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 โครงสร้างการซ้อนทับกันของพอร์ไฟริน

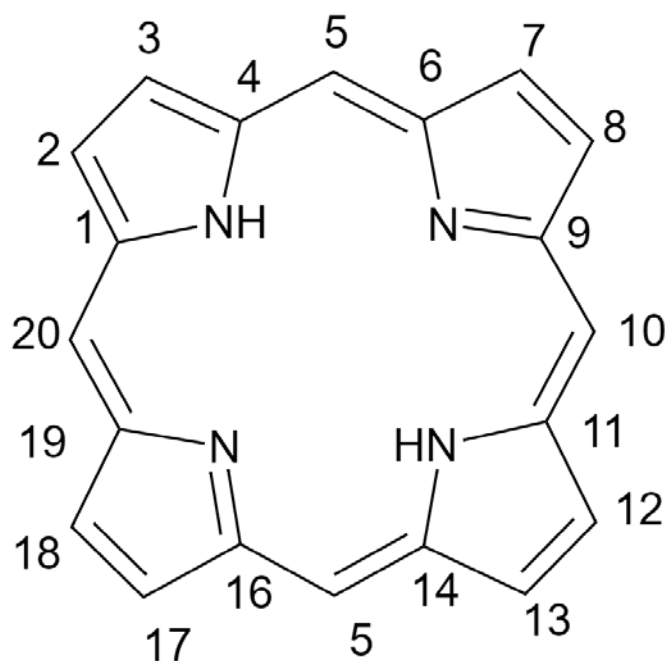
พอร์ไฟรินมีไพอิเล็กตรอนที่อยู่ในระบบคอนจูเกตทั้งสิ้น 22 อิเล็กตรอน ซึ่งจะมีเพียง 18 อิเล็กตรอนเท่านั้นที่ถูกรวมอยู่ในระบบคอนจูเกตที่ทำให้พอร์ไฟรินเป็นสารอะโรมาติก ทำให้พอร์ไฟรินสามารถมีระบบคอนจูเกตที่

เป็นไปได้ 2 แบบ คือ inner 18-electron เรียกว่า [16]-annulene และ outer 18-electron เรียกว่า [18]-annulene¹² ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.3 ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของพอร์ไฟริน



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ [16]-annulene และ [18]-annulene ของพอร์ไฟริน

การนับตำแหน่งของอะตอมบนโครงสร้างพอร์ไฟรินนั้น นิยมใช้การนับตำแหน่งตามระบบของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ซึ่งจะนับตำแหน่งของคาร์บอนด้วยเลข 1 ถึง 24 ดังแสดงใน รูปที่ 1.4

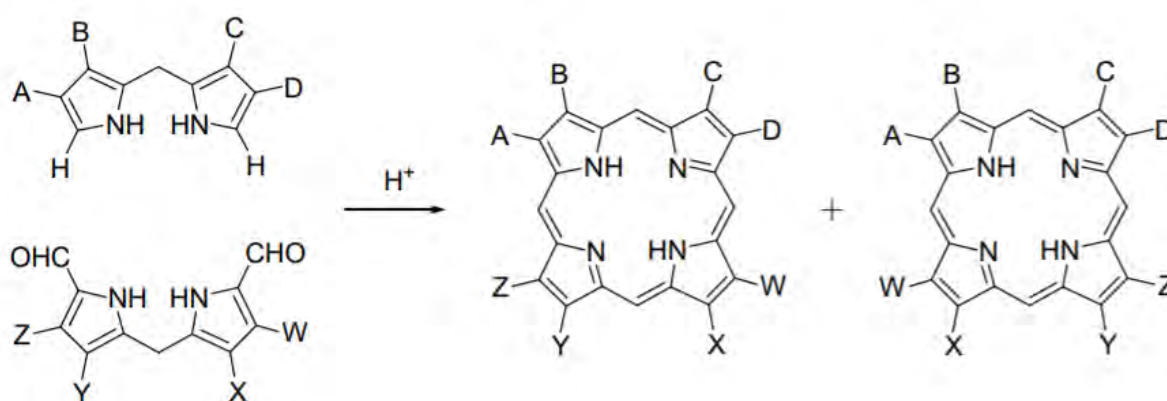


รูปที่ 1.4 หมายเลขตำแหน่งของคาร์บอนบนพอร์ไฟรินตามระบบของ IUPAC

โดยที่นิยมเรียกคาร์บอนตำแหน่ง 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 ว่าตำแหน่ง β เรียกคาร์บอนตำแหน่ง 5, 10, 15, 20 ว่าตำแหน่ง *meso* และเรียกคาร์บอนตำแหน่ง 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19 ว่าตำแหน่ง α

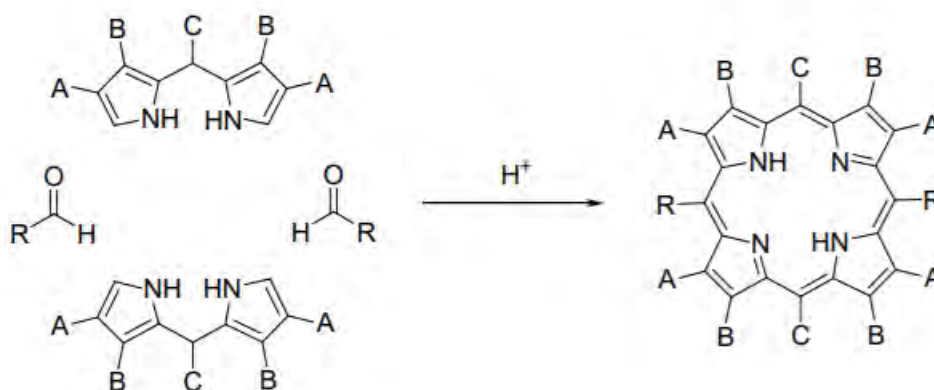
1.3.2 การสังเคราะห์พอร์ไฟรินด้วย dipyrromethane

พอร์ไฟรินนั้นสามารถถูกสังเคราะห์ได้ในหลายแนวทางขึ้นอยู่กับหมู่แทนที่ต่าง ๆ ที่อยู่บนวงพอร์ไฟริน โดยทั่วไปแล้ว แนวทางการสังเคราะห์พอร์ไฟรินนั้นจะขึ้นอยู่กับจำนวนของหน่วยย่อยของพิริโรลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา หนึ่งในแนวทางที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอร์ไฟรินคือ การสังเคราะห์พอร์ไฟรินผ่านสารตั้งต้น dipyrrolic เช่น dipyrromethane การสังเคราะห์พอร์ไฟรินผ่าน dipyrromethane สามารถทำได้โดยวิธี MacDonald [2+2] ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาการควบแน่นของ dipyrromethane กับ dipyrromethane ที่มีหมู่แทนที่แอลดีไฮด์ที่ตำแหน่ง α หาก dipyrromethane ทั้ง 2 โมเลกุลมีหมู่แทนที่ ที่อสมมาตร ก็จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้พอร์ไฟริน 2 ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 การสังเคราะห์พอร์ไฟรินผ่าน MacDonald [2+2]

นอกเหนือจากการสังเคราะห์พอร์ไฟรินผ่าน MacDonald [2+2] ยังสามารถสังเคราะห์พอร์ไฟรินจากปฏิกิริยาควบแน่นของ dipyrromethane กับสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดต่าง ๆ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น porphyrinogens จึงออกซิไดซ์ต่อเป็นพอร์ไฟริน ดังแสดงในรูปที่ 1.6 วิธีนี้เหมาะสมในการสังเคราะห์พอร์ไฟรินแบบสมมาตร อีกทั้งยังสามารถควบคุมหมู่แทนที่ในตำแหน่ง *meso* ได้



รูปที่ 1.6 การสังเคราะห์พอร์ไฟรินผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นของ dipyrromethane และ แอลดีไฮด์

1.3.3 ปฏิกริยา metallation และรีดอกซ์ของพอร์ไฟริน

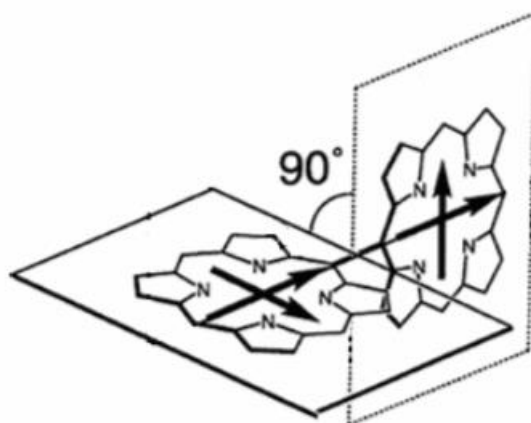
พอร์ไฟรินนั้นมีอะตอมไนโตรเจนอยู่ทั้งหมด 4 อะตอม ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ในการให้อิเล็กตรอนกับโลหะได้ เมื่อพอร์ไฟรินเกิดการโคออดิเนตกับโลหะ พอร์ไฟรินจะสูญเสียโปรตอน 2 โปรตอน ทำให้เกิดประจุลบ 2 ตำแหน่ง อีกทั้งสารประกอบเชิงซ้อนของพอร์ไฟรินกับไอออนโลหะนั้นยังมีความเสถียรมาก โดยที่พอร์ไฟรินนั้นส่วนใหญ่จะเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะอะตอมกลางในอัตราส่วน 1:1 ยกเว้นสารเชิงซ้อนของ Na K และ Li ซึ่งจะมีอัตราส่วน 2:1 โดยที่ ไอออนโลหะจะโคออดิเนตในลักษณะที่อยู่เหนือและใต้วงพอร์ไฟรินเล็กน้อย สารประกอบเชิงซ้อนพอร์ไฟรินที่โคออดิเนตกับ Ni(II) และ Cu(II) นั้นมักจะไม่ได้โคออดิเนตกับลิแกนด์อื่นเพิ่มเติม ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนของพอร์ไฟรินกับ Cd(II) และ Zn(II) นั้นจะสามารถโคออดิเนตกับลิแกนด์อื่นเพิ่มเติมอีก 1 ลิแกนด์ได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ สารประกอบพอร์ไฟรินบางชนิดจะสามารถเกิดโครงสร้าง distorted octahedral ได้จากการโคออดิเนตกับลิแกนด์เพิ่มเติมอีก 2 ลิแกนด์¹³

ปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของพอร์ไฟรินนั้น เป็นปฏิกิริยาที่มีการศึกษามาอย่างยาวนาน และส่งผลต่อการศึกษาอนุพันธ์ใหม่ ๆ ของพอร์ไฟรินที่มีสมบัติทางกายภาพและเคมีที่น่าสนใจ พอร์ไฟรินสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็น dihydroporphyrin tetrahydroporphyrin และ hexahydroporphyrin และสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ผลิตภัณฑ์ตัวอย่าง เช่น oxophlorins และ oxochlorins

1.3.4 การต่อขยายระบบคอนจูเกตของพอร์ไฟริน

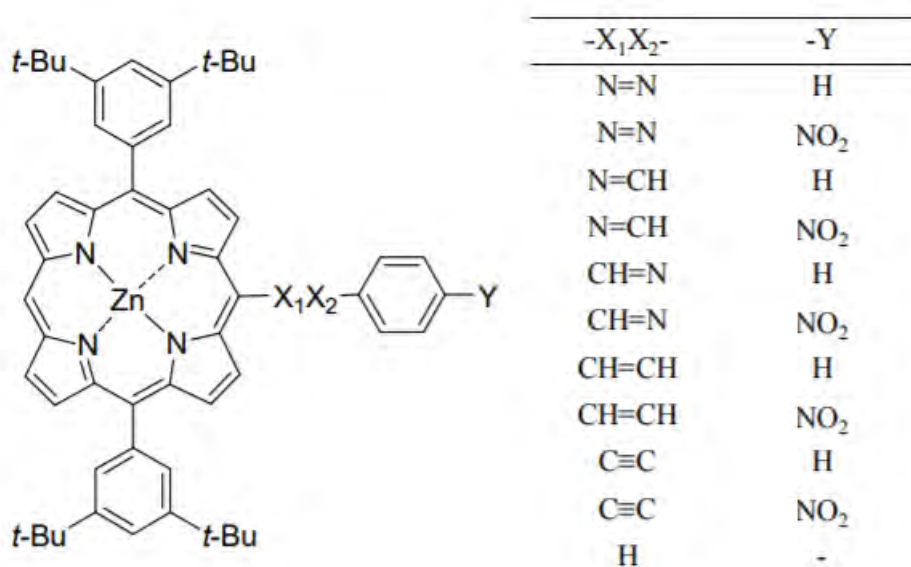
พอร์ไฟรินนั้นมีระบบไพคอนจูเกตที่มีความแตกต่างของระดับชั้นพลังงานระหว่าง highest occupied molecular orbital (HOMO) กับ lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ต่ำ การต่อขยายระบบไพคอนจูเกตนั้น มีประโยชน์ในการพัฒนาสมบัติของพอร์ไฟรินเนื่องจาก สามารถลดความแตกต่างของระดับชั้นพลังงานของ HOMO กับ LUMO ได้จากจำนวนไพอิเล็กตรอนที่มากขึ้น

ในการต่อขยายระบบคอนจูเกตนิยมเชื่อมต่อพอร์ไฟรินกับหมู่เชื่อมต่อเช่น เบนซิล แอริล แอลคีน แอลไคน์ หรือ เอโซ โดยสามารถเชื่อมต่อหมู่แทนที่เหล่านี้กับพอร์ไฟรินได้ทั้งตำแหน่ง β และตำแหน่ง meso ซึ่งสมบัติและตำแหน่งของหมู่แทนที่นั้นสามารถส่งผลต่อสมบัติของพอร์ไฟริน พอร์ไฟรินที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นส่วนใหญ่จะมีหมู่แทนที่แอริล ที่ตำแหน่ง meso ซึ่งการเติมหมู่แทนที่นี้ไปที่ตำแหน่ง meso นั้นส่งผลต่อระดับพลังงานเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเนื่องจาก เกิดความเกะกะจากไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง β ของวงพอร์ไฟรินทำให้เกิดการซ้อนเหลื่อมกันของ p orbital ได้ไม่ดี¹⁴ เช่นเดียวกับการเชื่อมต่อพอร์ไฟริน 2 วงโดยตรงที่ตำแหน่ง meso ซึ่งไม่สามารถเกิดการซ้อนเหลื่อมกับของ p orbital ได้ดังแสดงในรูปที่ 1.7 จากเหตุผลเดียวกัน¹⁵



รูปที่ 1.7 โครงสร้างของพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกันที่ตำแหน่ง *meso*

ในปี ค.ศ. 2002 Screen และคณะ ได้รายงานการสังเคราะห์พอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับหมู่ แอริลด้วย หมู่เชื่อมต่อด่าง ๆ คือ เอโซ อิมิน แอลคีนและแอลไคน์⁶ ดังแสดงในรูปที่ 1.8 จากผลการศึกษาพบว่า การใช้



รูปที่ 1.8 โครงสร้างของพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับหมู่เชื่อมต่อด่างที่ตำแหน่ง *meso*

หมู่เชื่อมต่อด่าง เอโซ และแอลไคน์ นั้นสามารถทำให้ไฟคอนจูเกตของพอร์ไฟรินและหมู่แอริลเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจาก โครงสร้างของพอร์ไฟรินและหมู่แอริลนั้นอยู่ในระนาบเดียวกัน ในขณะที่หากเชื่อมต่อด่างพอร์ไฟรินด้วย แอลคีน หรืออิมิน พบว่าพอร์ไฟรินนั้นเกิดคอนจูเกชันกับหมู่แอริลได้ไม่ดีเนื่องจากการบิดของวงเชื่อมต่อด่างทำให้โมเลกุล ไม่อยู่ในระนาบเดียวกัน จากผลการศึกษาทำให้ แอลไคน์เหมาะสมที่จะเป็นหมู่เชื่อมต่อด่างในการสังเคราะห์ อนุพันธ์อื่นของพอร์ไฟริน

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์

1. analytical balance
2. NMR spectrometer (Varian Mercury plus 400)
3. rotary evaporator
4. vacuum pump
5. TLC (Merck D.C. silica gel 60 F254 0.2 mm)
6. filter paper
7. potentiostat model PalmSens4
8. glassy carbon electrode (d = 3 mm)
9. platinum wire electrode
10. silver/silver chloride electrode

2.2 รายการสารเคมี

2.2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ทั้งหมดในการตั้งปฏิกิริยาเป็นเกรด reagent โดยที่จะตกผลึก tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) ด้วย EtOAc 2 ครั้ง และกลั่น pyrrole ก่อนใช้ สารเคมีที่เหลือจะถูกใช้โดยไม่มีการทำงานให้บริสุทธิ์เพิ่มเติม

- Fluka Chemical Corp.: anhydrous magnesium sulfate, bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride, boron trifluoride diethyl etherate, 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline, *N*-bromosuccinimide (NBS), copper(I) iodide, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ), manganese(II) acetate tetrahydrate, mesitaldehyde, tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), triethylamine, trimethylsilylacetylene, triphenylphosphine, zinc(II) acetate dihydrate
- Merck Co., Ltd.: potassium carbonate, sodium hydrogen carbonate
- Sigma-Aldrich Chemical Co., Inc.: magnesium bromide, pyrrole, tetrabutylammonium perchlorate (TBAP)

2.2.2 ตัวทำละลาย

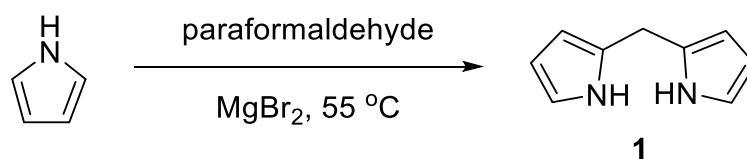
ตัวทำละลายที่ถูกใช้ในการตั้งปฏิกิริยาทั้งหมดใช้เป็นเกรด AR และสำหรับตัวทำละลายที่ถูกใช้ในการทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยเทคนิค silica-gel column chromatography ใช้เป็นเกรด commercial

- Fluka Chemical Corp.: *N,N*-dimethylformamide (DMF), piperidine
- Labscan Asia Co., Ltd.: chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran (THF)
- Merck Co., Ltd.: acetone, diethyl ether, methanol
- Wilmad LabGlass SP Industries, Inc.: deuterated, chloroform, hexadeuterated dimethylsulfoxide

2.3 วิธีการทดลอง

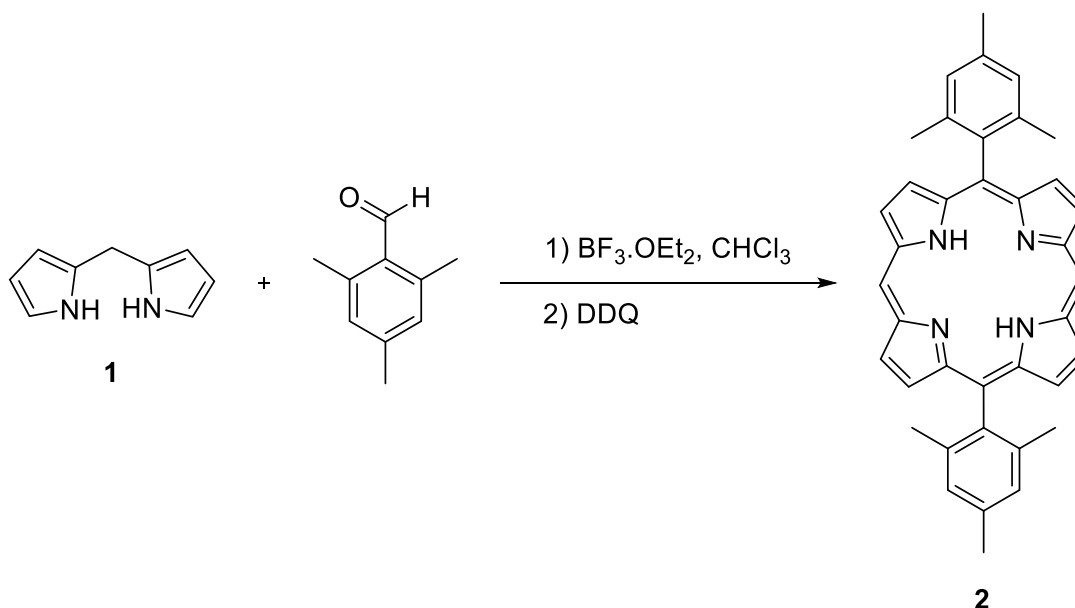
2.3.1 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ 5,15-Dimesitylporphyrin (DMP)

2.3.1.1 การสังเคราะห์ Dipyrromethene (1)



เติม paraformaldehyde (0.916 g, 30.50 mmol) และ pyrrole (52.0 mL, 751.13 mmol) ลงในขวด 2 คอ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารผสม เป็นเวลา 10 นาที ให้ความร้อนจนอุณหภูมิถึง 55 °C และคนของผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้น เติม MgBr₂ (0.556 g, 3.02 mmol) แล้วคนของผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 55 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หยุดปฏิกิริยาโดยเติม K₂CO₃ (2.061, 14.91 mmol) แล้วคนของผสมต่อ 1.5 ชั่วโมง แล้วจึงกรองของแข็งออก นำสารละลายไประเหยตัวทำละลายด้วย เครื่อง rotary evaporator จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วย silica-gel column chromatography (hexane:CH₂Cl₂:EtOAc = 7:2:1) ได้ dipyrromethene (**1**) (1.583 g, 36%) เป็นของแข็งสีขาว ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.95 (2H, s, CH₂), 6.06 (2H, s, pyrrole), 6.17 (2H, dd, *J* = 2.8, 5.7 Hz, pyrrole), 6.62 (2H, dd, *J* = 2.5, 4.0 Hz, pyrrole), 7.70 (2H, s, NH)

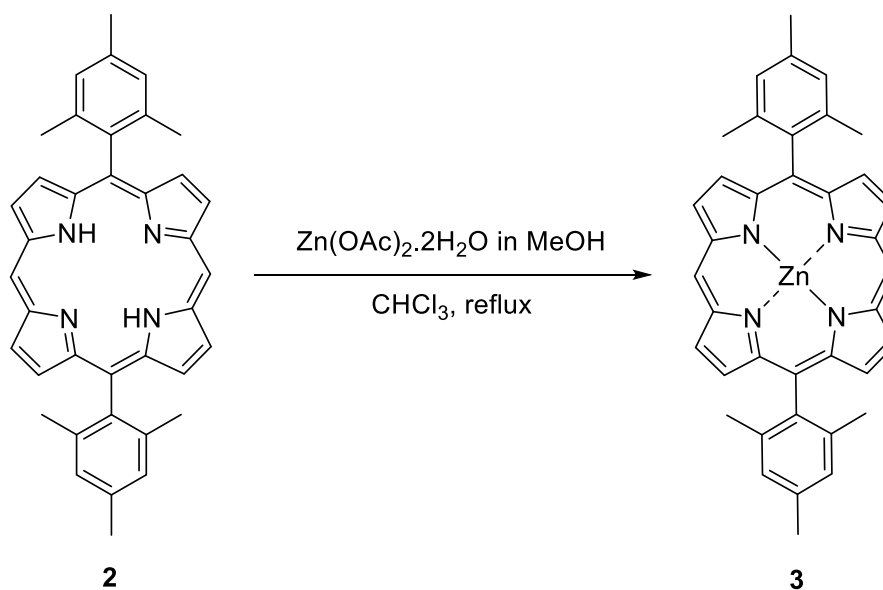
2.3.1.2 การสังเคราะห์ 5,15-Dimesitylporphyrin (DMP) (2)



เติม dipyrromethene (**1**) (0.177 g, 1.21 mmol) และ mesitaldehyde (0.17 mL, 1.17 mmol) ลงในขวดกั่นกลม จากนั้นเติม CHCl_3 (40 mL) และ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.08 mL, 0.63 mmol) คนสารผสม ที่ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติม DDQ (0.342 g, 1.50 mmol) แล้วคนของผสม เป็นเวลา 45 นาที เติม triethylamine (0.08 mL, 0.57 mmol) เพื่อหยุดปฏิกิริยา ทำให้บริสุทธิ์ด้วย silica-gel column chromatography โดยใช้ CH_2Cl_2 เป็นตัวทำละลาย ได้ผลิตภัณฑ์ 5,15-dimesitylporphyrin (DMP) (**2**) (0.127 g, 40%) เป็นของแข็งสีม่วง $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ -3.06 (2H, s, NH), 1.85 (15H, s, Ar- CH_3), 2.67 (6H, s, Ar- CH_3), 7.33 (4H, s, Ar), 8.89 (4H, d, $J = 4.5$ Hz, β -H), 9.33 (4H, d, $J = 4.5$ Hz, β -H), 10.23 (2H, s, meso-H)

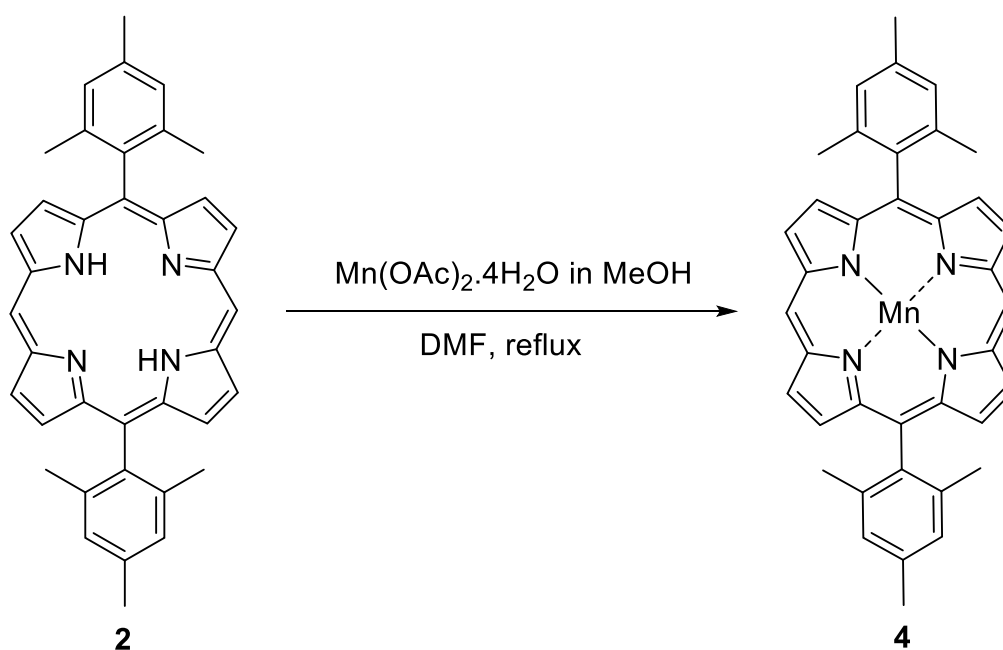
2.3.1.3 การสังเคราะห์ (5,15-Dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-DMP) (**3**)

เติมสารละลายอิ่มตัวของ $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.225 g, 1.03 mmol) ใน MeOH (2 mL) ลงใน สารละลายของ 5,15-dimesitylporphyrin (DMP) (**2**) (0.165 g, 0.30 mmol) ใน CHCl_3 (50 mL) นำไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง สกัดสารผสมด้วย deionized water และ แยกเก็บเก็บชั้นสารอินทรีย์ ทำให้แห้งด้วย anhydrous MgSO_4 และระเหยตัวทำละลายด้วย rotary evaporator ได้ (5,15-dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-DMP) (**3**) (0.180 g, 98%) เป็นของแข็งสีม่วง $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.83 (12H, s, Ar- CH_3), 2.67 (6H, s, Ar- CH_3), 7.33 (4H, s, Ar), 8.97 (4H, d, $J = 4.4$ Hz, β -H), 9.39 (4H, d, $J = 4.5$ Hz, β -H), 10.25 (2H, s, meso-H)



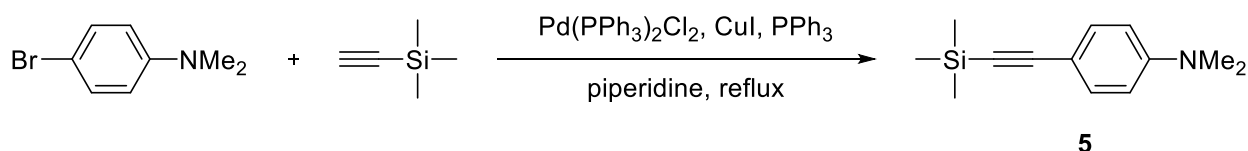
2.3.1.4 การสังเคราะห์ (5,15-Dimesitylporphyrinato)manganese(II) (Mn-DMP) (4)

เติมสารละลายอิ่มตัวของ $\text{Mn(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.297 g, 1.21 mmol) ใน MeOH (1 mL) ลงในสารละลายของ 5,15-dimesitylporphyrin (DMP) (2) (0.220 g, 0.40 mmol) ใน DMF (15 mL) นำไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง สกัดสารผสมด้วย deionized water และแยกเก็บเก็บชั้นสารอินทรีย์ ทำให้แห้งด้วย anhydrous MgSO_4 และระเหยตัวทำละลายด้วย rotary evaporator ได้ (5,15-dimesitylporphyrinato)manganese(II) (Mn-DMP) (4) (0.210 g, 88%) เป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้ม



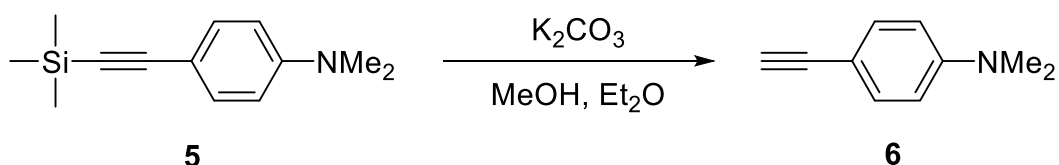
2.3.2 การสังเคราะห์ 4-*N,N*-Dimethylaminophenylethyne (DMAPE)

2.3.2.1 การสังเคราะห์ 1-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-2-trimethylsilylethyne (DMAP-TMSE) (5)



ละลาย 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline (1.407 g, 7.03 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.028 g, 0.04 mmol), CuI (0.025 g, 0.13 mmol), PPh₃ (0.092 g, 0.35 mmol) และ trimethylsilylacetylene (2.80 mL, 20.21 mmol) ใน piperidine (25 mL) จากนั้นนำสารผสมไปรีฟลักซ์ภายใต้บรรยากาศ N₂ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้น คนสารผสมทิ้งไว้ข้ามคืนที่อุณหภูมิห้อง ระเหยตัวทำละลายด้วย rotary evaporator เติมน้ำละลาย NaHCO₃ อิมิตัว (20 mL) และสกัดด้วย hexane ล้างชั้นสารอินทรีย์ด้วย deionized water ทำให้แห้งด้วย anhydrous MgSO₄ และระเหยตัวทำละลายด้วย rotary evaporator จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วย silica-gel column chromatography โดยใช้ hexane เป็นตัวทำละลาย ได้ผลิตภัณฑ์ 1-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-2-trimethylsilylethyne (DMAP-TMSE) (5) (0.953 g, 62%) เป็นของแข็งสีเหลือง ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.25 (9H, s, Si(CH₃)₃), 2.97 (6H, s, N(CH₃)₂), 6.61 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, Ar), 7.35 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, Ar)

2.3.2.2 การสังเคราะห์ 4-*N,N*-Dimethylaminophenylethyne (DMAPE) (6)



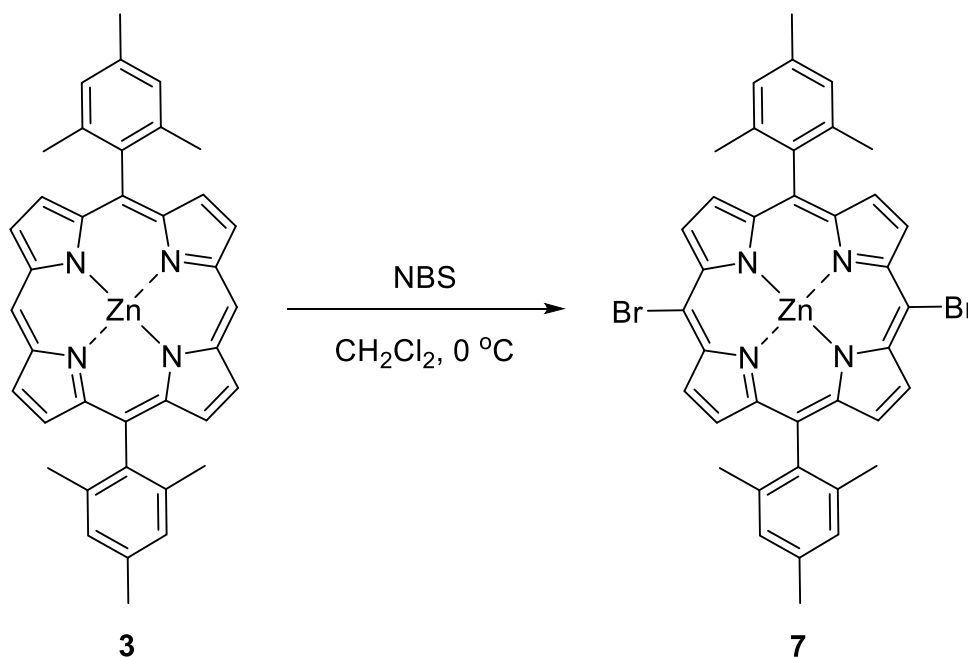
เติม 1-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-2-trimethylsilylethyne (DMAP-TMSE) (5) (0.436 g, 2.01 mmol) และ K₂CO₃ (2.772 g, 20.06 mmol) ลงใน สารผสม MeOH-diethyl ether (30 mL-25 mL) คนสารผสมเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้น เทสารผสมลงในน้ำและสกัดสารผสมด้วย diethyl ether ทำให้แห้งด้วย anhydrous MgSO₄ ระเหยตัวทำละลายด้วย rotary evaporator ได้ผลิตภัณฑ์ 4-*N,N*-

dimethylaminophenylethylene (DMAPE) (**6**) (0.250 g, 86%) เป็นของแข็งสีน้ำตาล $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 2.97 (7H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ และ CH), 6.62 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, Ar), 7.37 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, Ar)

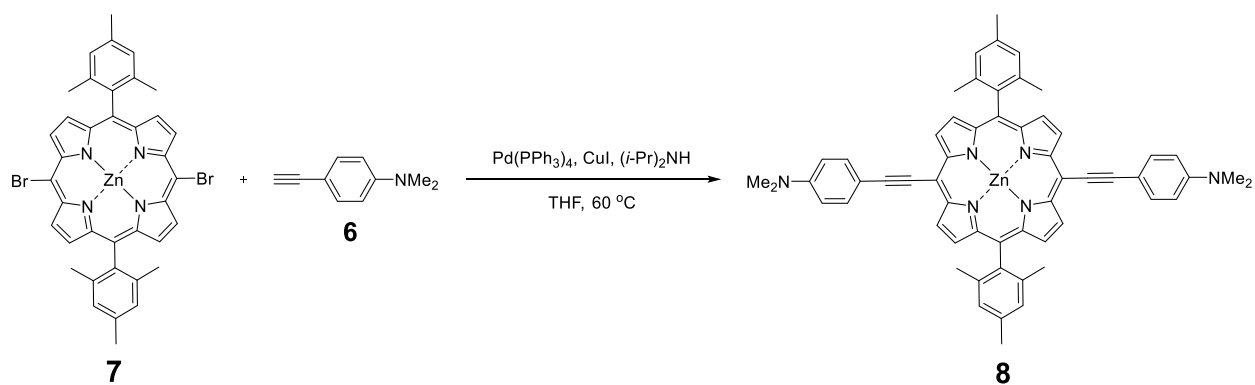
2.3.3 การสังเคราะห์ [5,15-Bis(4'-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) ($\text{Zn}-(\text{DMAPE})_2\text{DMP}$)

2.3.3.1 การสังเคราะห์ (5,15-Dibromo-10,20-dimesitylporphyrinato)zinc(II) ($\text{Zn}-\text{Br}_2\text{DMP}$) (**7**)

เติม NBS (0.167 g, 0.94 mmol) ลงในสารละลายของ (5,15-dimesitylporphyrinato)zinc(II) ($\text{Zn}-\text{DMP}$) (**3**) (0.275 g, 0.45 mmol) ใน CH_2Cl_2 (10 mL) คนสารผสมเป็นเวลา 10 นาที ที่ 0°C เติม acetone (3 mL) เพื่อหยุดปฏิกิริยาและคนสารผสมต่อเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติม MeOH แล้วกรองของแข็งออก ล้างสารผสมด้วย MeOH ได้ผลิตภัณฑ์ (5,15-Dibromo-10,20-dimesitylporphyrinato)zinc(II) ($\text{Zn}-\text{Br}_2\text{DMP}$) (**7**) (0.331 g, 96%) เป็นของแข็งสีม่วง $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.81 (12H, s, Ar- CH_3), 2.65 (6H, s, Ar- CH_3), 7.29 (4H, s, Ar), 8.79 (4H, d, $J = 4.7$ Hz, $\beta\text{-H}$), 9.67 (4H, d, $J = 4.7$ Hz, $\beta\text{-H}$)



2.3.3.2 การสังเคราะห์ [5,15-Bis(4'-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) ($\text{Zn}-(\text{DMAPE})_2\text{DMP}$) (**8**)



เติม (5,15-dibromo-10,20-dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-Br₂-DMP) (**7**) (0.038 g, 0.05 mmol), 4-*N,N*-dimethylaminophenylethyne (DMAPE) (**6**) (0.023 g, 0.16 mmol) ลงใน THF (20 mL) จากนั้นเติม diisopropylamine (1 mL) คนสารผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ อุณหภูมิ 60 °C กรองของแข็งออก ระเหยตัวทำละลายด้วย rotary evaporator ทำให้บริสุทธิ์ด้วย silica-gel column chromatography (hexane:THF = 5:1) ได้ผลิตภัณฑ์ [5,15-Bis(4'-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) (Zn-(DMAPE)₂DMP) (**8**) (0.019 g, 21%) เป็นของแข็งสีขาวเข็ม ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.81 (12H, s, Ar-CH₃), 2.61 (6H, s, Ar-CH₃), 3.06 (12H, s, N(CH₃)₂), 6.93 (4H, d, *J* = 8.4 Hz, Ar), 7.35 (4H, s, Ar), 7.87 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, Ar), 8.50 (4H, d, *J* = 4.3 Hz, β-H), 9.55 (4H, d, *J* = 4.3 Hz, β-H)

2.3.4 ไซคลิกโวลเทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

ในการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า จะใช้ tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยจะตกผลึกด้วย EtOAc 2 ครั้ง และทำให้แห้งในสุญญากาศก่อนทำการทดลอง เตรียมสารละลาย 0.1 M TBAP โดยละลาย TBAP ด้วย CH₂Cl₂ ในขวดกำหนดปริมาตร 25.00 mL และเตรียมสารละลายพอร์ไฟรินของ **2**, **3**, **4**, **8** ความเข้มข้น 5.0 mM โดยละลายพอร์ไฟริน ด้วย CH₂Cl₂ ในขวดกำหนดปริมาตร 10.00 mL

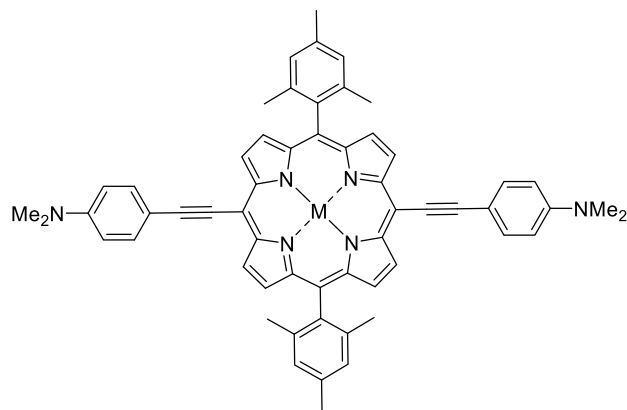
ในการวัดไซคลิกโวลเทมเมทรี จะใช้ potentiostat model PlamSens4 เป็นเครื่องควบคุมศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่เกิดขึ้น โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้ว ซึ่งประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า glassy carbon (*d* = 3 mm) ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้า platinum เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้า silver-silver chloride เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ทำการทดลองโดย ปิเปตสารละลาย TBAP ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 15 mL ลงในเซลล์ไฟฟ้า แล้วจึงปิเปตสารละลายพอร์ไฟรินปริมาตร 1.8 mL เพื่อให้ได้ความเข้มข้นสุดท้าย เท่ากับ 0.5 mM จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาทีก่อนทำการวัดในแต่ละครั้ง ข้อมูลไซคลิกโวลเทมโมแกรมทั้งหมดจะถูกวัดด้วย scan rate 0.1 V/s

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

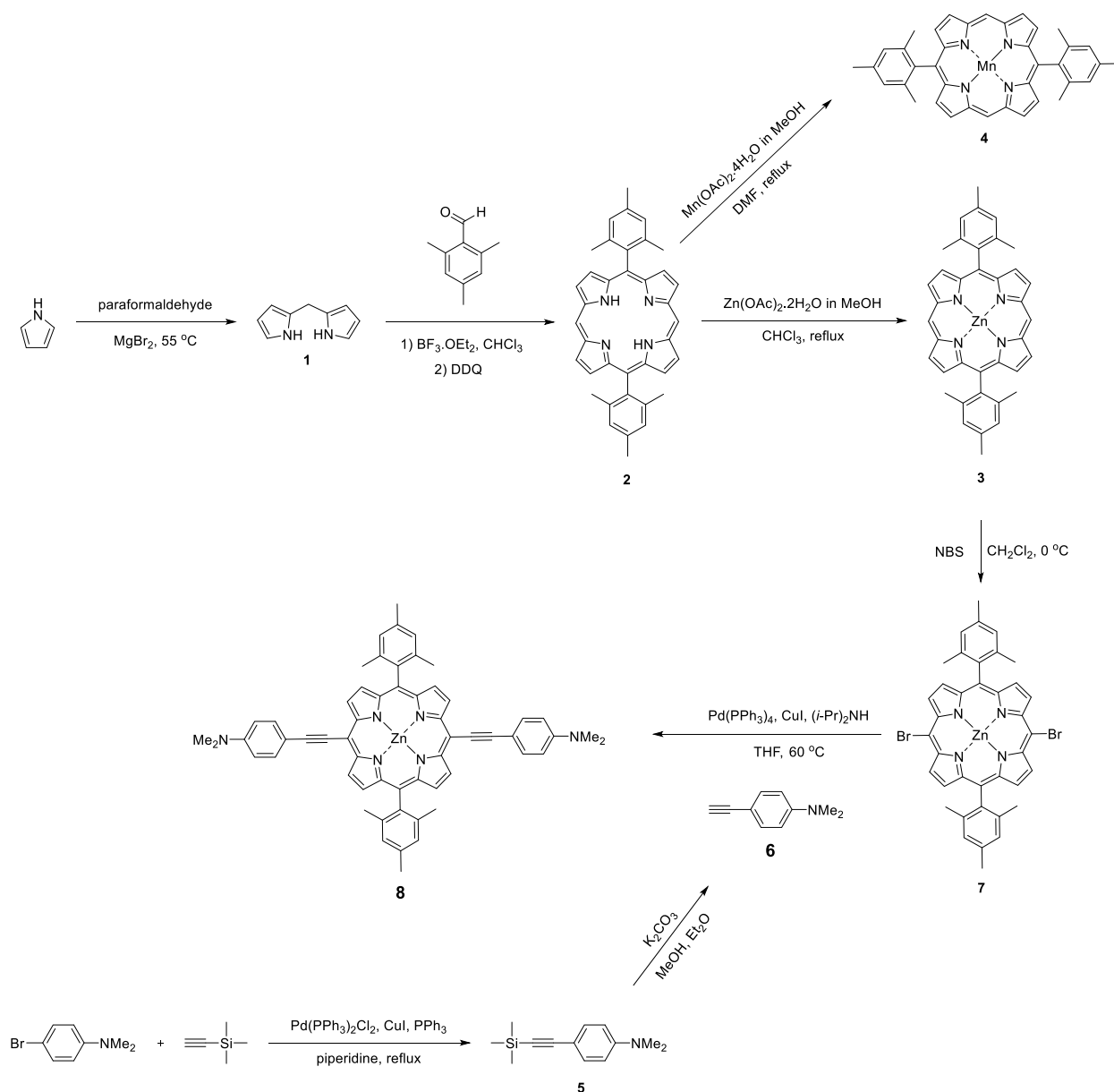
3.1 การออกแบบโมเลกุลเป้าหมายและการสังเคราะห์

การต่อขยายระบบไพคอนจูเกตของพอร์ไฟรินสามารถทำได้หลายวิธี งานวิจัยนี้จะต่อขยายระบบไพคอนจูเกตโดยใช้หมู่ฟังก์ชันแอลโคไน์ ในตำแหน่ง *meso* ของวงพอร์ไฟริน เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันแอลโคไน์นั้นสามารถเกิดคอนจูเกตกับระบบไพคอนจูเกตของวงพอร์ไฟรินได้ และจะเชื่อมต่อหมู่แอลโคไน์กับวงเพนิลซึ่งมีหมู่ให้อิเล็กตรอนซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวงพอร์ไฟริน และเนื่องจากพอร์ไฟรินนั้นมีแรงระหว่างโมเลกุลแบบไพ-ไพที่แข็งแรง จากวงอะโรมาติก ทำให้พอร์ไฟรินนั้นมีแนวโน้มที่จะซ้อนทับ ทำให้ตัวทำละลายเข้ามา solvate พอร์ไฟรินได้ยากขึ้น จึงต้องเพิ่มหมู่แทนที่ mesityl ซึ่งมีความเกะกะ ทำให้พอร์ไฟรินนั้นละลายได้ดีขึ้น จึงได้โครงสร้างของวงพอร์ไฟรินดังรูปที่ 1 ที่เชื่อมต่อหมู่ให้อิเล็กตรอนเข้ากับวงพอร์ไฟรินโดยมีหมู่แอลโคไน์เป็นตัวเชื่อม และมีหมู่แทนที่ mesityl ช่วยในการละลาย



รูปที่ 3.1 โครงสร้างทั่วไปของโมเลกุลเป้าหมาย

ในการสังเคราะห์ สารประกอบเชิงซ้อนของพอร์ไฟริน จะแสดงตามแผนผังการสังเคราะห์ดังรูปที่ 2 โดยจะสังเคราะห์วงพอร์ไฟรินผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นของ dipyrromethane กับ mesitaldehyde ได้เป็น DMP (2) จากนั้นจะทำปฏิกิริยากับ $Zn(OAc)_2$ และ $Mn(OAc)_2$ เพื่อเตรียม Zn-DMP (3) และ Mn-DMP (4) ตามลำดับแล้วจึงเชื่อมต่อหมู่แอลโคไน์ DMAPE (6) กับวงพอร์ไฟรินผ่านปฏิกิริยาคัปปลิง



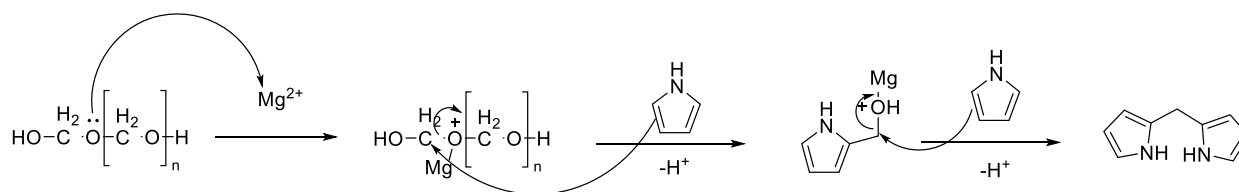
รูปที่ 3.2 แผนผังการสังเคราะห์ Zn-(DMAPE)₂-DMP

3.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ 5,15-dimesitylporphyrin (DMP)

3.2.1 การสังเคราะห์ dipyrromethane (1)

ในการสังเคราะห์ dipyrromethane สามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยาควบนั่นระหว่าง pyrrole กับ paraformaldehyde โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ pyrrole : formaldehyde เท่ากับ 25:1 เพื่อให้ paraformaldehyde ทำปฏิกิริยากับ pyrrole ที่มากเกินไป โดยมี MgBr_2 ที่มีสมบัติเป็นกรดลิวอิส ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาผ่าน Mg^{2+} จะเข้าโคออดิเนตกับอะตอมออกซิเจนของ paraformaldehyde ทำให้ paraformaldehyde มีสมบัติเป็นอิเล็กโทรไฟล์ที่ดีขึ้น แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาแทนที่

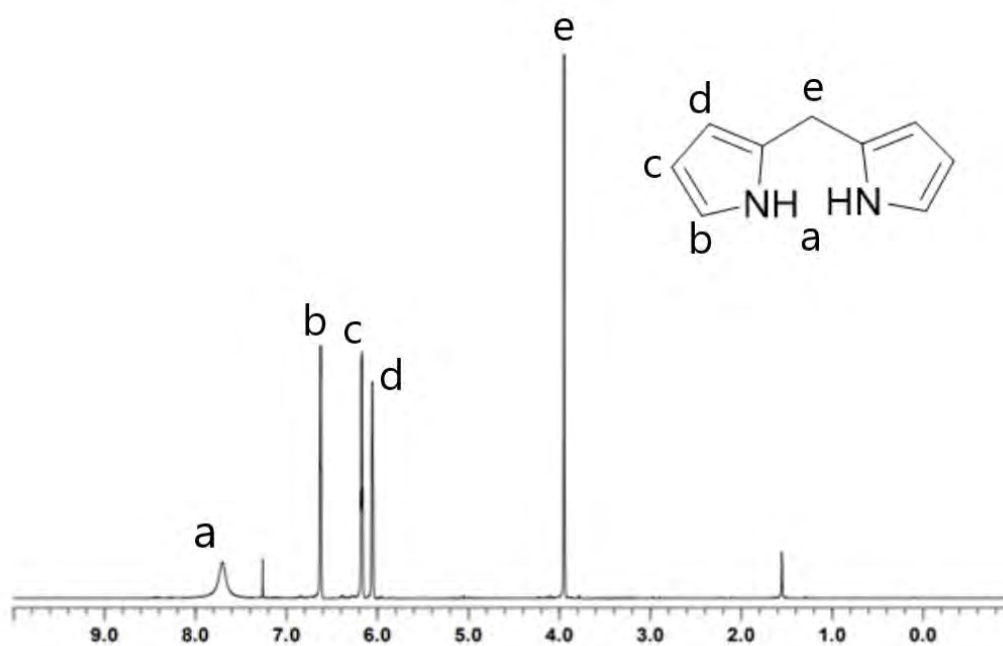
ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาควมแน่นของ dipyrromethane

ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 55 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค ซิลิกาเจล คอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยใช้ hexane:EtOAc:CH₂Cl₂ = 7:2:1 เป็นเฟสเคลื่อนที่ได้ผลิตภัณฑ์ dipyrromethane (1) เป็นของแข็งสีขาว มีผลได้ร้อยละเท่ากับ 36 จากนั้นพิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ¹H NMR spectroscopy

¹H NMR spectrum ในรูปที่ 3.4 แสดงสัญญาณสำคัญที่ δ 3.95 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของ CH₂ (e) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาควมแน่น และพบสัญญาณของ CH ที่อยู่บนวง pyrrole 3 สัญญาณ (δ 6.06, 6.17, 6.62) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ เกิดจากการควมแน่นระหว่าง pyrrole กับ formaldehyde ในอัตราส่วน 2:1



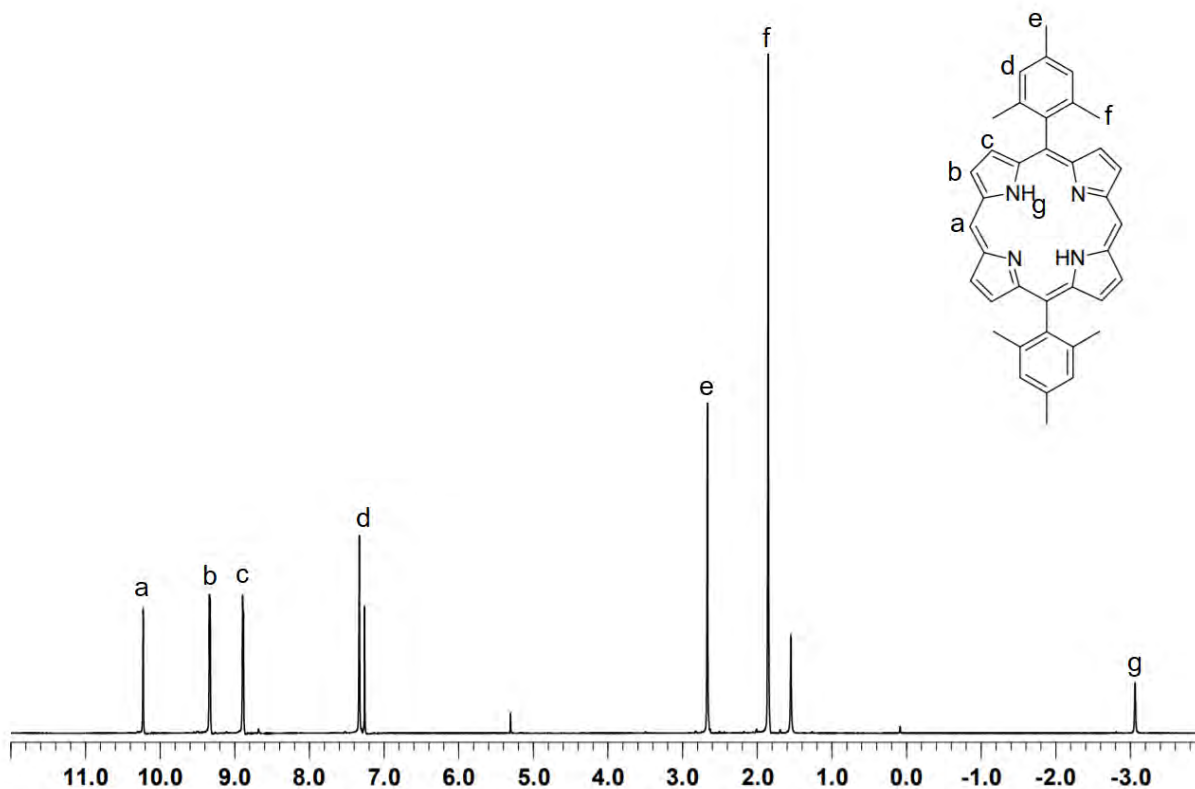
รูปที่ 3.4 ¹H NMR spectrum ของ dipyrromethane (1)

3.2.2 การสังเคราะห์ 5,15 dimesitylporphyrin (DMP) (2)

ในการสังเคราะห์ DMP (2) จะใช้ปฏิกิริยาควมแน่นระหว่าง dipyrromethane (1) กับ mesitaldehyde โดยมี BF₃·OEt₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงออกซิไดซ์สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วย DDQ หลังจากการแยกสารผลิตภัณฑ์ด้วยซิลิกาเจล คอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้ CH₂Cl₂ เป็นเฟสเคลื่อนที่ได้สาร

ผลิตภัณฑ์ DMP (2) เป็นของแข็งสีม่วง มีผลได้ร้อยละเท่ากับ 40 พิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR spectroscopy

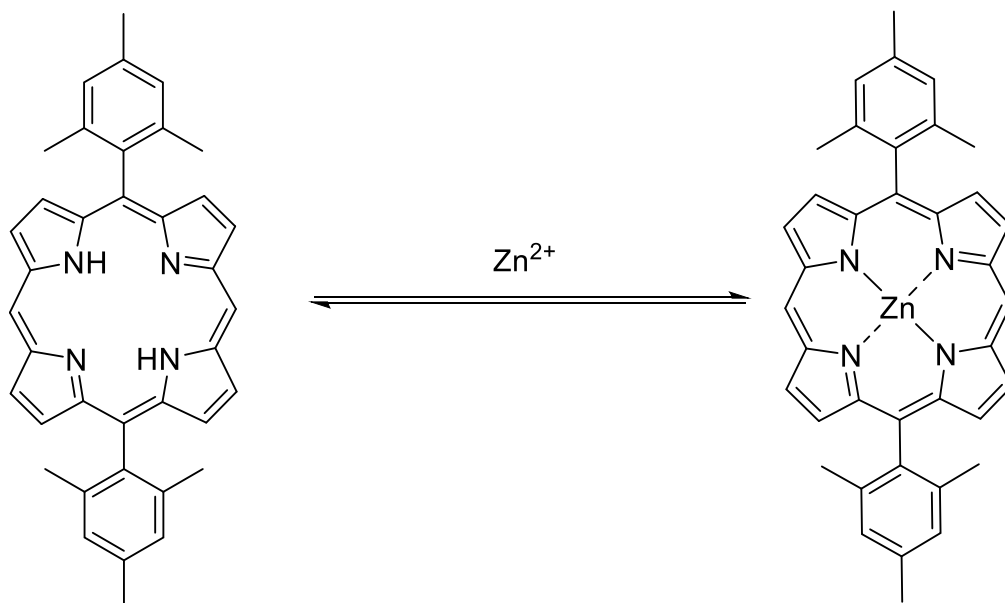
^1H NMR spectrum ของ DMP ดังแสดงในรูปที่ 3.5 แสดงให้เห็นสัญญาณของ CH_3 ที่อยู่บนวงอะโรมาติกของหมู่ mesityl ที่ตำแหน่ง *ortho* และ *para* (δ 1.85, 2.67 ตามลำดับ) และสัญญาณ CH ที่ตำแหน่ง *meso* ของวงพอร์ไฟรินที่ δ 10.23 ppm และสามารถยืนยันได้ว่าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นวงพอร์ไฟริน เนื่องจากพบสัญญาณพิเศษของ NH ที่ δ -3.06 ppm ที่ upfield เนื่องจากผลของ delocalized electron ของวงพอร์ไฟรินซึ่งมีสมบัติเป็นสารอะโรมาติก



รูปที่ 3.5 ^1H NMR spectrum ของ DMP (2)

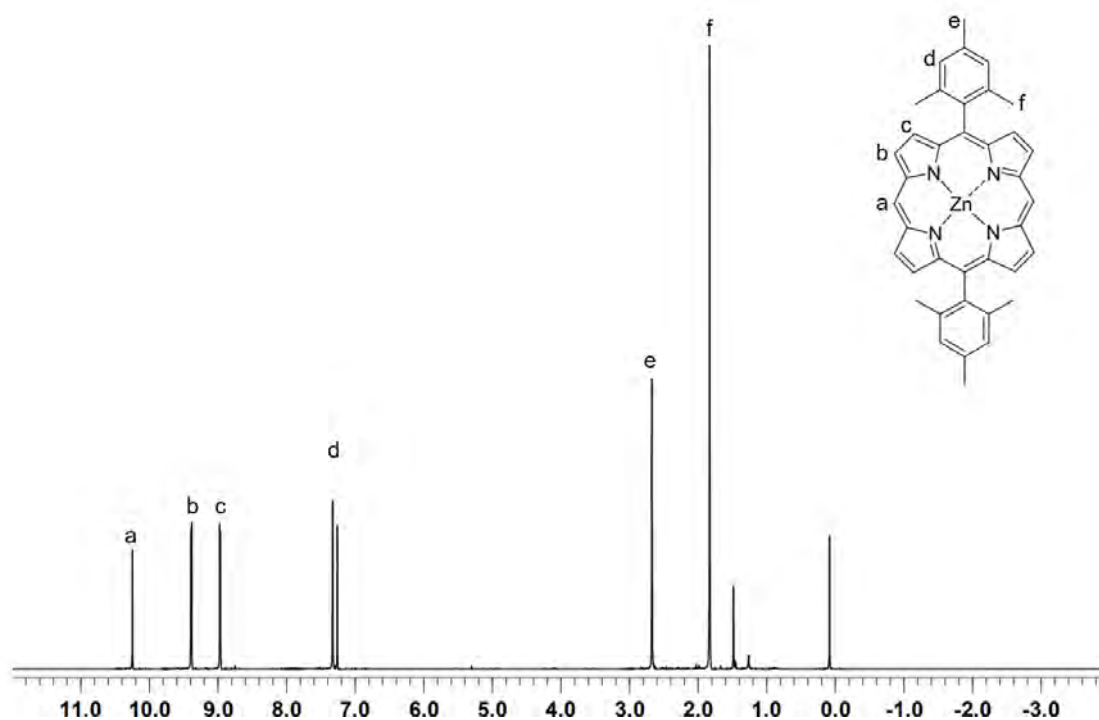
3.2.3 การสังเคราะห์ (5,15-Dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-DMP) (3)

ในการสังเคราะห์ Zn-DMP (3) สามารถทำได้โดยการรีฟลักซ์ DMP (2) กับ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ โดยที่ Zn^{2+} จะเข้าโคออดิเนตกับอะตอมไนโตรเจนภายในวงพอร์ไฟรินและแทนที่โปรตอน 2 ตำแหน่ง ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้ง่าย สังเกตได้จากการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีม่วงกลายเป็นสีแดงขณะทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.6 สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ของ Zn^{2+}

ได้สารผลิตภัณฑ์ Zn -DMP (3) เป็นของแข็งสีแดง มีผลได้ร้อยละเท่ากับ 98 และพิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค 1H NMR spectroscopy



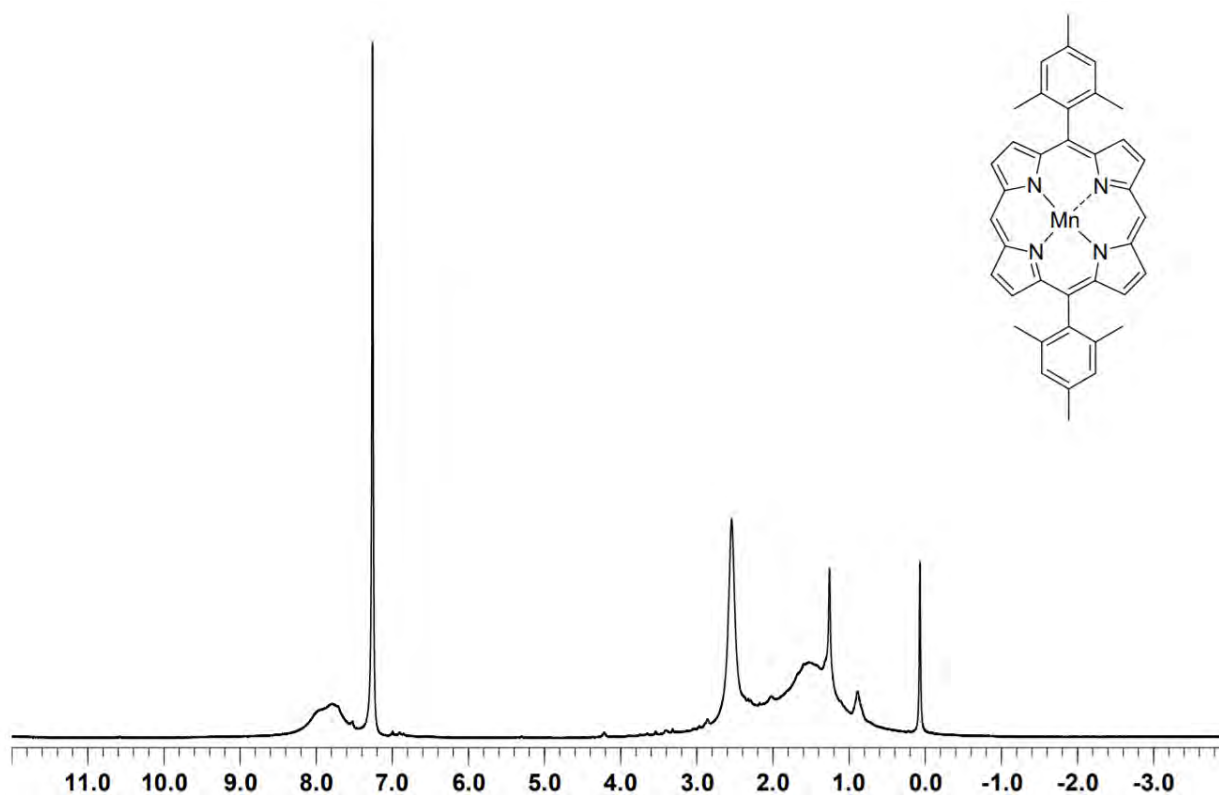
รูปที่ 3.7 1H NMR spectrum ของ Zn -DMP (3)

จาก ^1H NMR spectrum ในรูปที่ 3.7 จะพบว่า สัญญาณส่วนใหญ่ของ Zn-DMP นั้นคล้ายคลึงกับ DMP แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างของ Zn-DMP ไม่ได้เปลี่ยนแปลงจากการทำปฏิกิริยา และพบว่า สัญญาณโปรตอนของ NH ที่ δ -3.06 ppm หายไปใน Zn-DMP แสดงถึงการเข้าแทนที่ของ Zn^{2+} แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาการเกิด Zn-DMP

3.2.4 การสังเคราะห์ (5,15-Dimesitylporphyrinato)manganese(II) (Mn-DMP) (4)

ในการสังเคราะห์ Mn-DMP สามารถทำได้โดยการรีฟลักซ์ DMP (2) กับ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ การแทนที่ของ Mn^{2+} สามารถสังเกตได้จากสีของสารละลายที่เปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีน้ำตาลขณะทำปฏิกิริยา ได้สารผลิตภัณฑ์ Mn-DMP (3) เป็นของแข็งสีน้ำตาล มีผลได้ร้อยละเท่ากับ 88 และพิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR spectroscopy

^1H NMR spectrum ของ Mn-DMP ดังแสดงในรูปที่ 3.8 นั้นแตกต่างจาก Zn-DMP โดยที่ Mn-DMP มีลักษณะสัญญาณที่ broad ในช่วงสัญญาณของอะโรมาติกและอะลิฟาติก ซึ่งเกิดจากผลของ Mn^{2+} ซึ่งมีสมบัติเป็น paramagnetic ทำให้ยากต่อการยืนยันโครงสร้างหลักของ Mn-DMP แต่พบว่า สัญญาณของ NH ที่ δ -3.06 ppm หายไป ซึ่งแสดงถึงการเข้าแทนที่ของ Mn^{2+} จึงสามารถยืนยันถึงการเกิดปฏิกิริยาได้



รูปที่ 3.8 ^1H NMR spectrum ของ Mn-DMP (4)

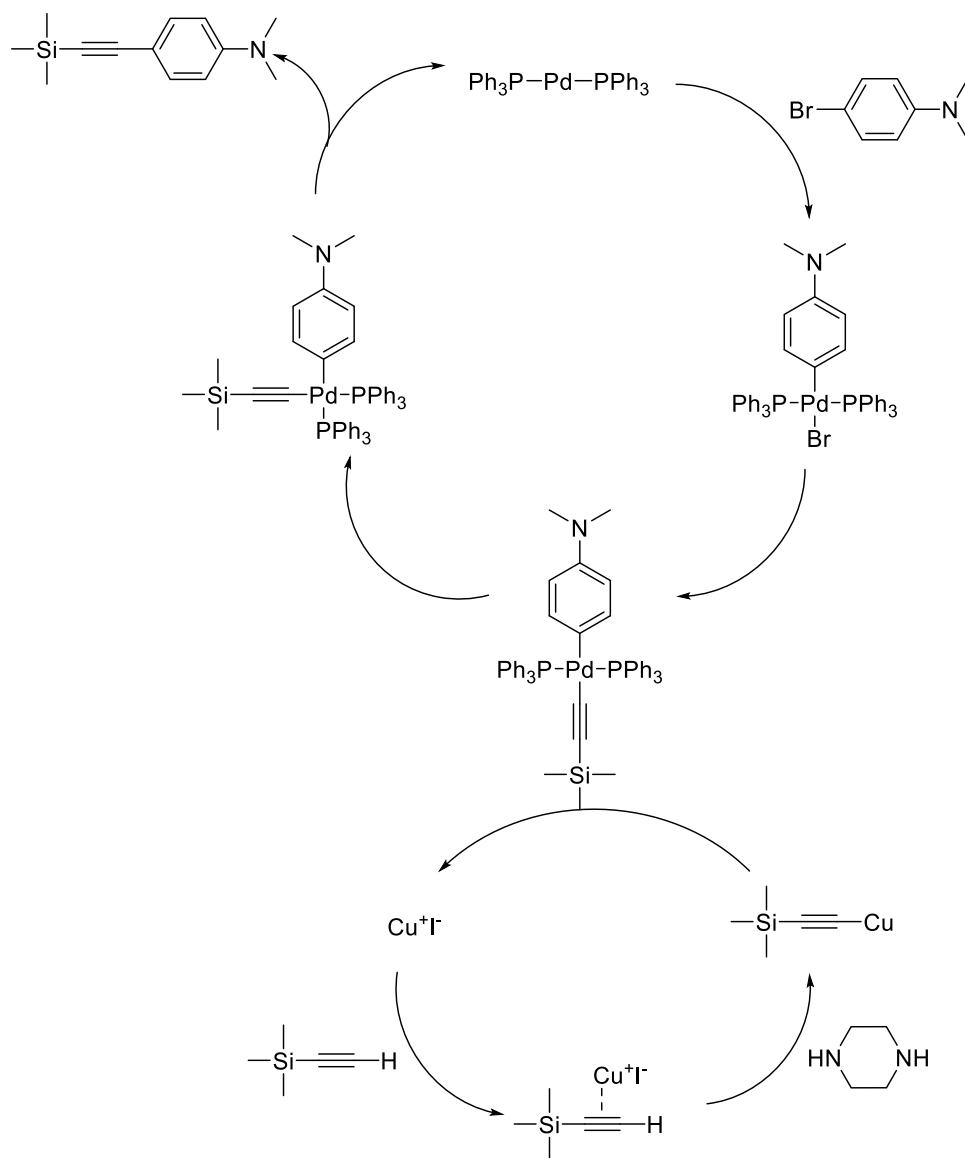
3.3 การสังเคราะห์ 4-*N,N*-Dimethylaminophenylethyne (DMAPE)

3.3.1 การสังเคราะห์การสังเคราะห์ 1-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-2-trimethylsilylethyne (DMAP-TMSE) (5)

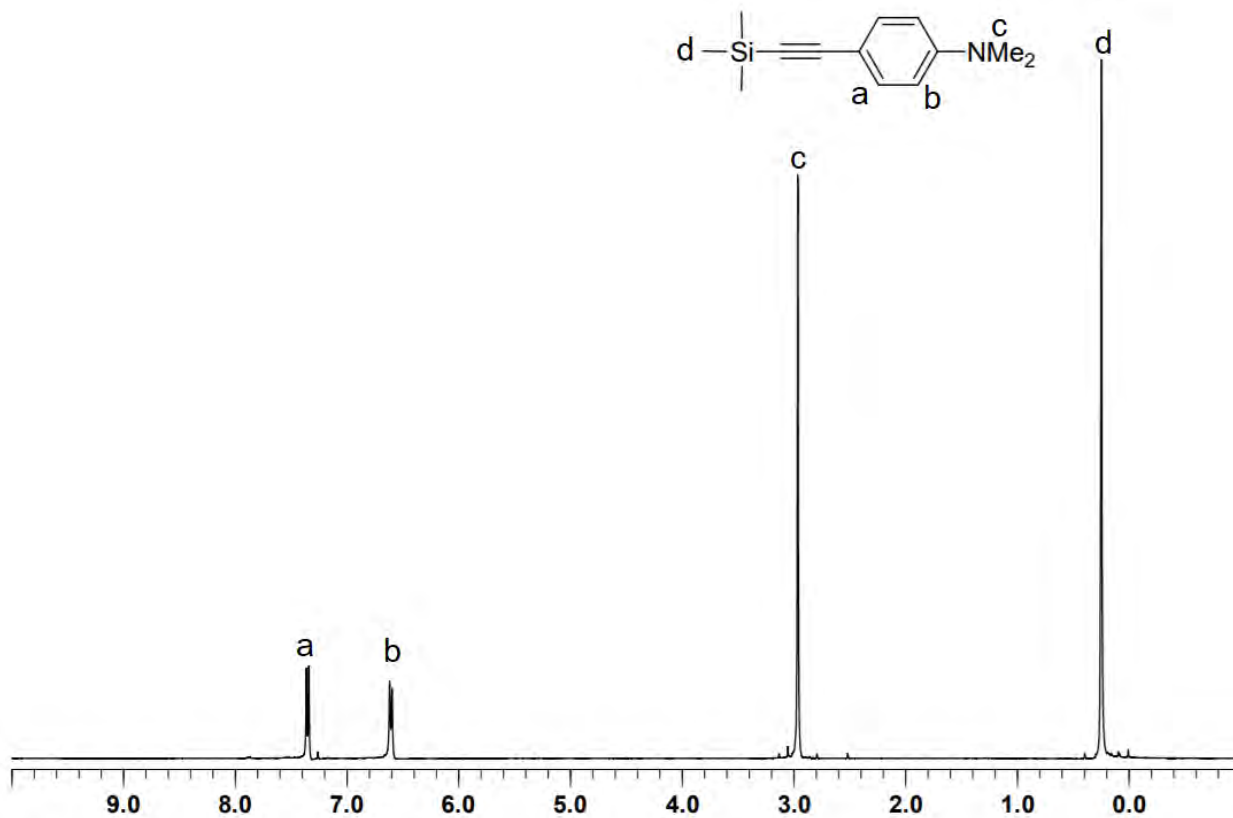
สามารถสังเคราะห์ DMAP-TMSE ได้จากการทำปฏิกิริยา Sonogashira coupling ระหว่าง 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline กับ trimethylsilylacetylene โดยมี $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ และ CuI เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาผ่าน 2 catalytic cycles โดย Pd^0 จะถูกผลิตขึ้นภายในปฏิกิริยาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ triphenylphosphine จากนั้น เกิดปฏิกิริยา oxidative addition กับ 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline ในขณะที่ Cu^I จะทำหน้าที่กระตุ้น trimethylsilylacetylene เกิดเป็น copper(I) trimethylsilylacetylide แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาคัปปลิงกับ สารประกอบเชิงซ้อนของ Pd ต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 3.9

โดยทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์ DMAP-TMSE เป็นของแข็งสีเหลือง มีผลได้ร้อยละเท่ากับ 62 พิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR spectroscopy

^1H NMR spectrum ในรูปที่ 3.10 แสดงให้เห็นสัญญาณโปรตอนของ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ที่ δ 2.97 ppm และสัญญาณของ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ที่ δ 0.25 ppm ที่แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยากันของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด



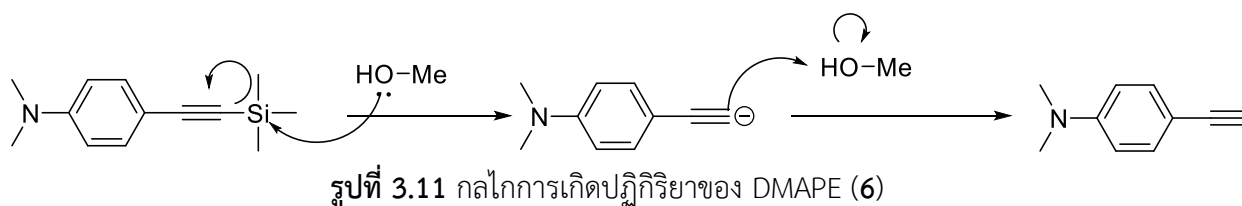
รูปที่ 3.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Sonogashira coupling ของ DMPE-TMSE (5)



รูปที่ 3.10 ^1H NMR spectrum ของ DMAPE-TMSE (5)

3.3.2 การสังเคราะห์ 4-*N,N*-Dimethylaminophenylethylene (DMAPE) (6)

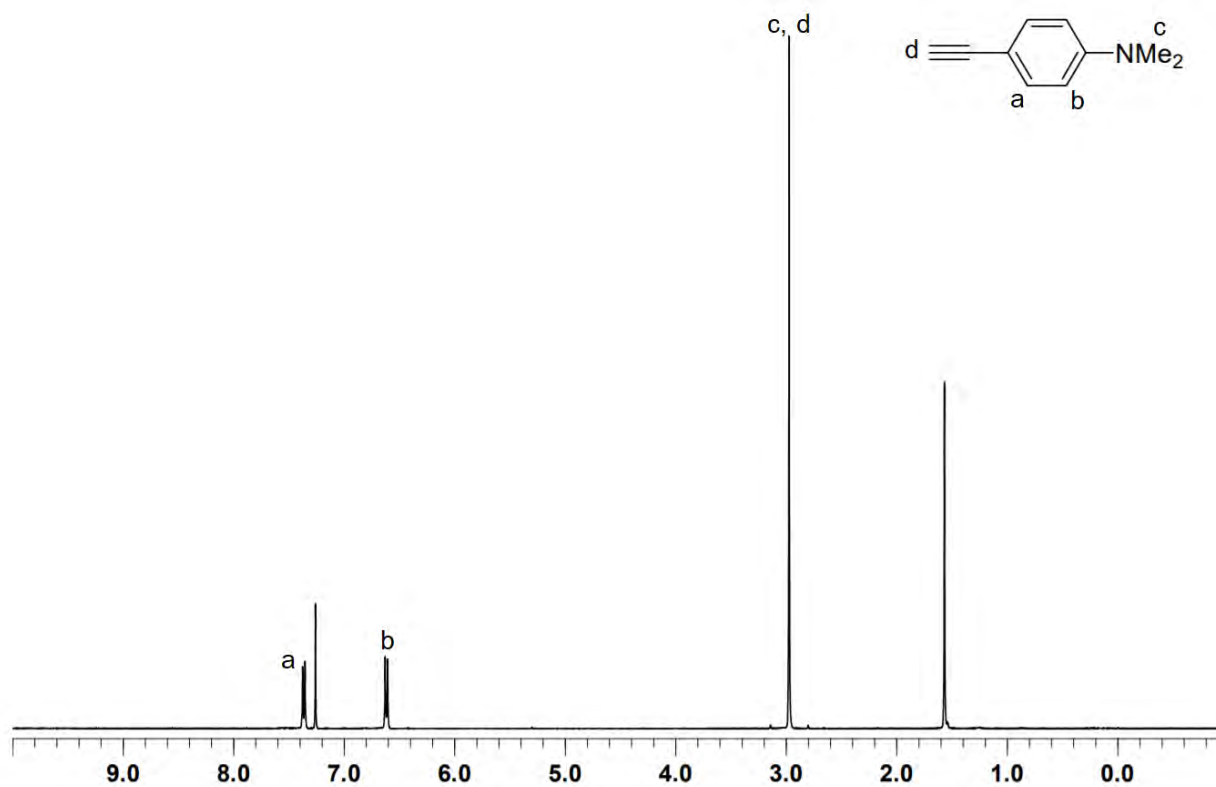
สามารถสังเคราะห์ DMAPE ได้จากการ deprotect หมู่ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ของ DMAP-TMSE (5) ในสภาวะเบส โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาผ่าน ปฏิกิริยาแทนที่ ที่หมู่ silyl ด้วย methanol ในสภาวะเบสดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ DMAPE (6)

ได้ผลิตภัณฑ์ DMAPE เป็นของแข็งสีน้ำตาล มีผลได้ร้อยละเท่ากับ 86 พิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR spectroscopy

จาก ^1H NMR spectrum ของ DMAPE ในรูปที่ 3.12 จะพบว่าสัญญาณของ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ที่ δ 0.25 ppm ได้หายไป และพบสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งปลายของ CH ที่ δ 2.97 ppm แสดงถึง การหลุดออกของ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ และการเข้าแทนที่ของไฮโดรเจน

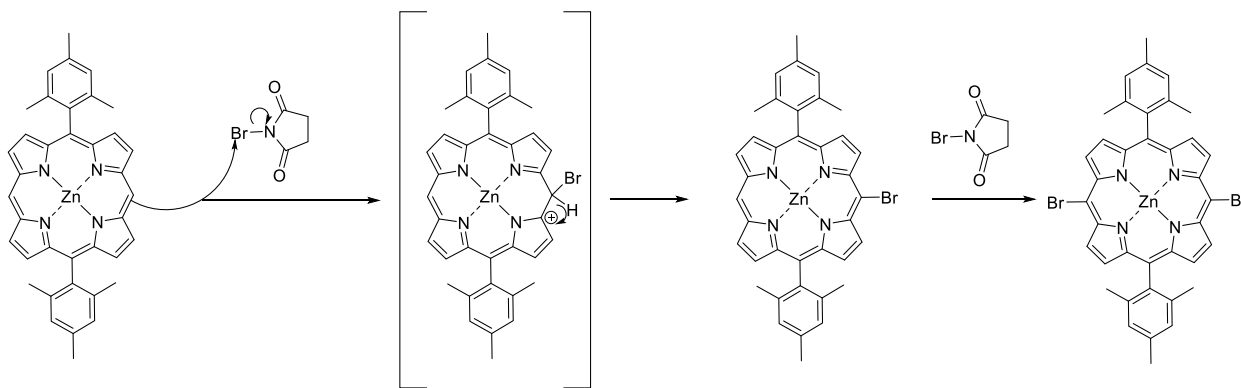


รูปที่ 3.12 ^1H NMR spectrum ของ DMAPE (6)

3.4 การสังเคราะห์ [5,15-Bis(4'-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) ($\text{Zn}-(\text{DMAPE})_2\text{DMP}$)

3.4.1 การสังเคราะห์ (5,15-Dibromo-10,20-dimesitylporphyrinato)zinc(II) ($\text{Zn}-\text{Br}_2\text{DMP}$) (7)

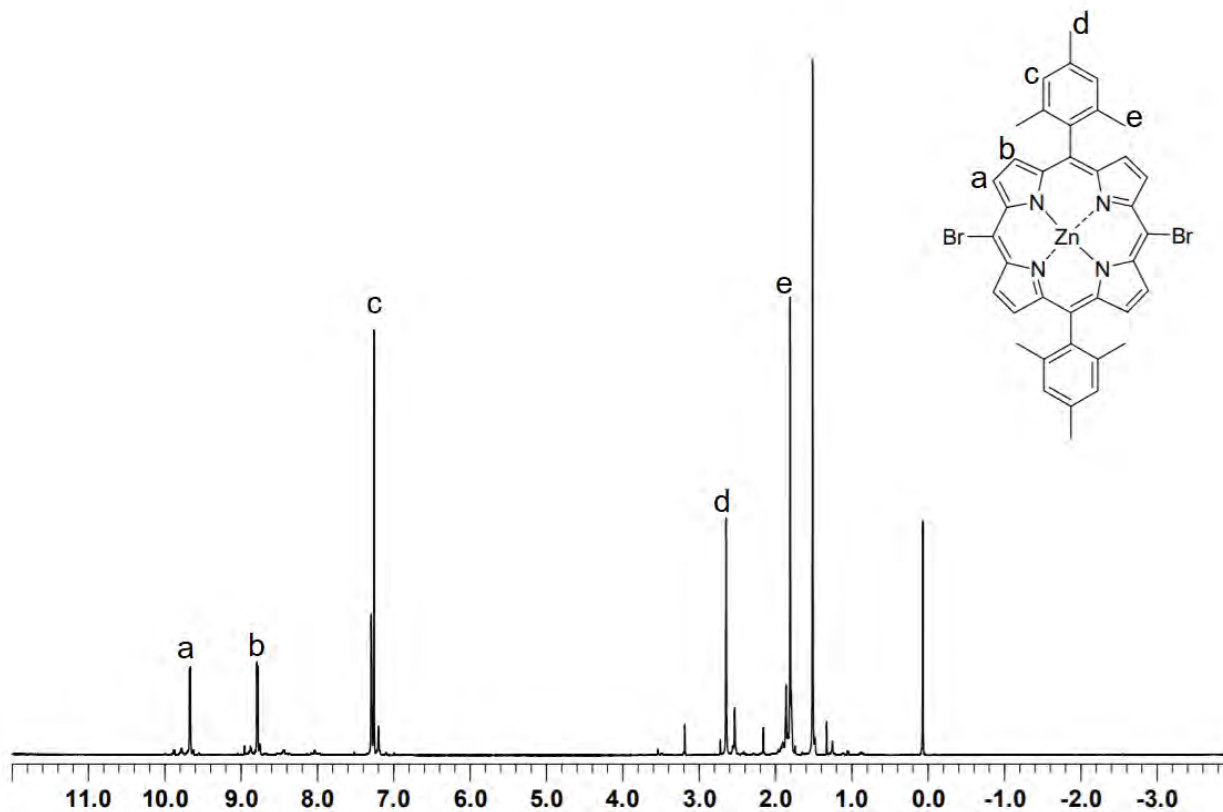
ในการสังเคราะห์ $\text{Zn}-\text{Br}_2\text{DMP}$ สามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยาโบรมิเนชันของ $\text{Zn}-\text{DMP}$ ด้วย *N*-bromosuccinimide ที่อุณหภูมิ 0 °C โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ ดังแสดงในรูปที่ 3.13 การแทนที่ของโบรมีน จะเกิดที่ตำแหน่ง *meso* บนพอร์ไฟริน เนื่องจาก ตำแหน่ง *meso* นั้นเป็นบริเวณที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นจากการ delocalized ของอิเล็กตรอนทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับ NBS ได้ดีกว่าตำแหน่งอื่น



รูปที่ 3.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Zn-Br₂DMP (7)

ได้ผลิตภัณฑ์ Zn-Br₂DMP (7) เป็นของแข็งสีม่วง มีผลได้ร้อยละเท่ากับ 96 พิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ¹H NMR spectroscopy

¹H NMR spectrum ในรูปที่ 3.14 แสดงถึงสัญญาณของ β-H ที่ δ 9.67 ppm บนวงพอร์ไฟรินที่ downfield เล็กน้อยเมื่อเทียบกับ Zn-DMP เนื่องจากการดึงอิเล็กตรอนของโบรมีน และพบว่าสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง *meso* ที่ δ 10.25 ppm ได้หายไป แสดงถึงการเข้าที่แทนที่ของโบรมีน 2 ตำแหน่ง

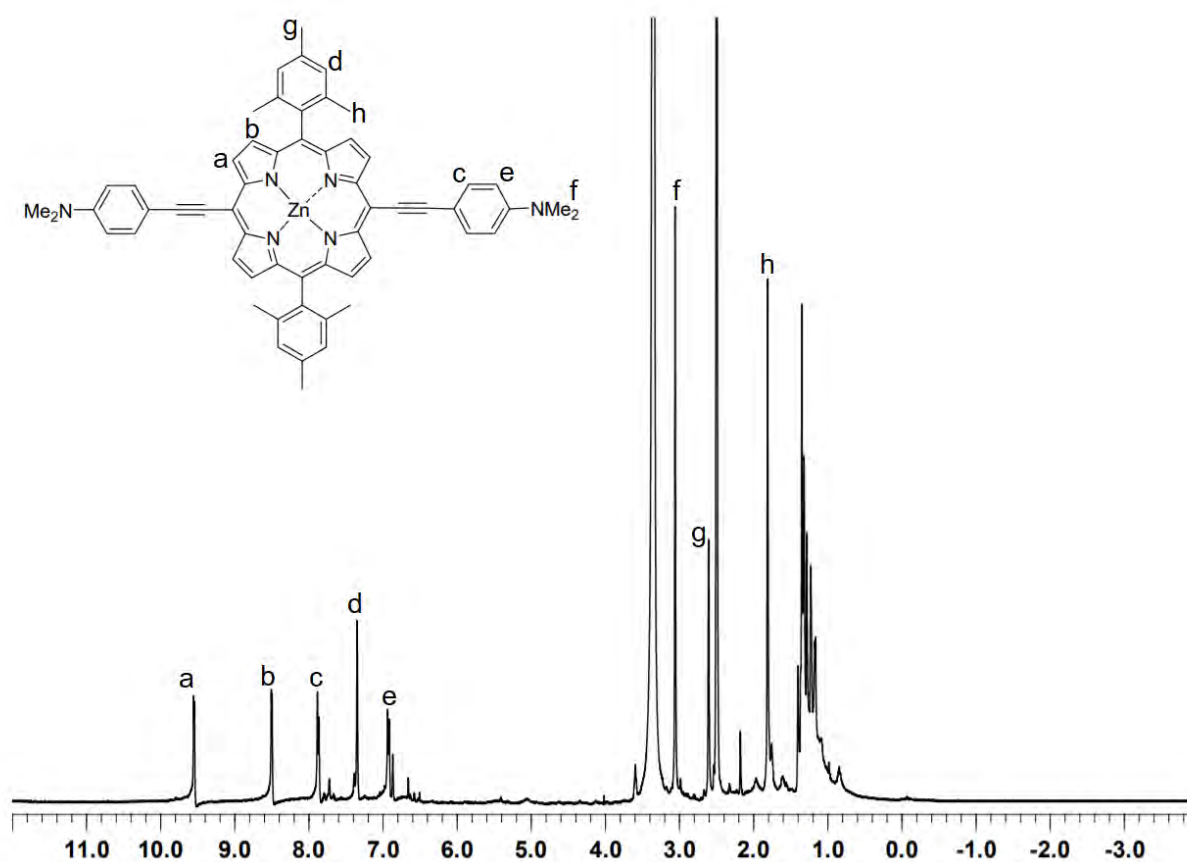


รูปที่ 3.14 ¹H NMR spectrum ของ Zn-Br₂DMP (7)

3.4.2 การสังเคราะห์ [5,15-Bis(4'-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) (Zn-(DMAPE)₂DMP) (8)

สามารถสังเคราะห์ Zn-(DMAPE)₂DMP ได้จากการทำปฏิกิริยา Sonogashira coupling ระหว่าง Zn-Br₂DMP (7) กับ DMAPE (6) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 60 °C โดยมี Pd(PPh₃)₄ และ CuI เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำให้สารผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ ด้วยเทคนิค ซิลิกาเจล คอลัมน์โครมาโทกราฟีแล้ว ได้ผลิตภัณฑ์ Zn-(DMAPE)₂DMP (8) เป็นของแข็งสีเขียวเข้ม มีผลได้ร้อยละเท่ากับ 21 พิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ¹H NMR spectroscopy

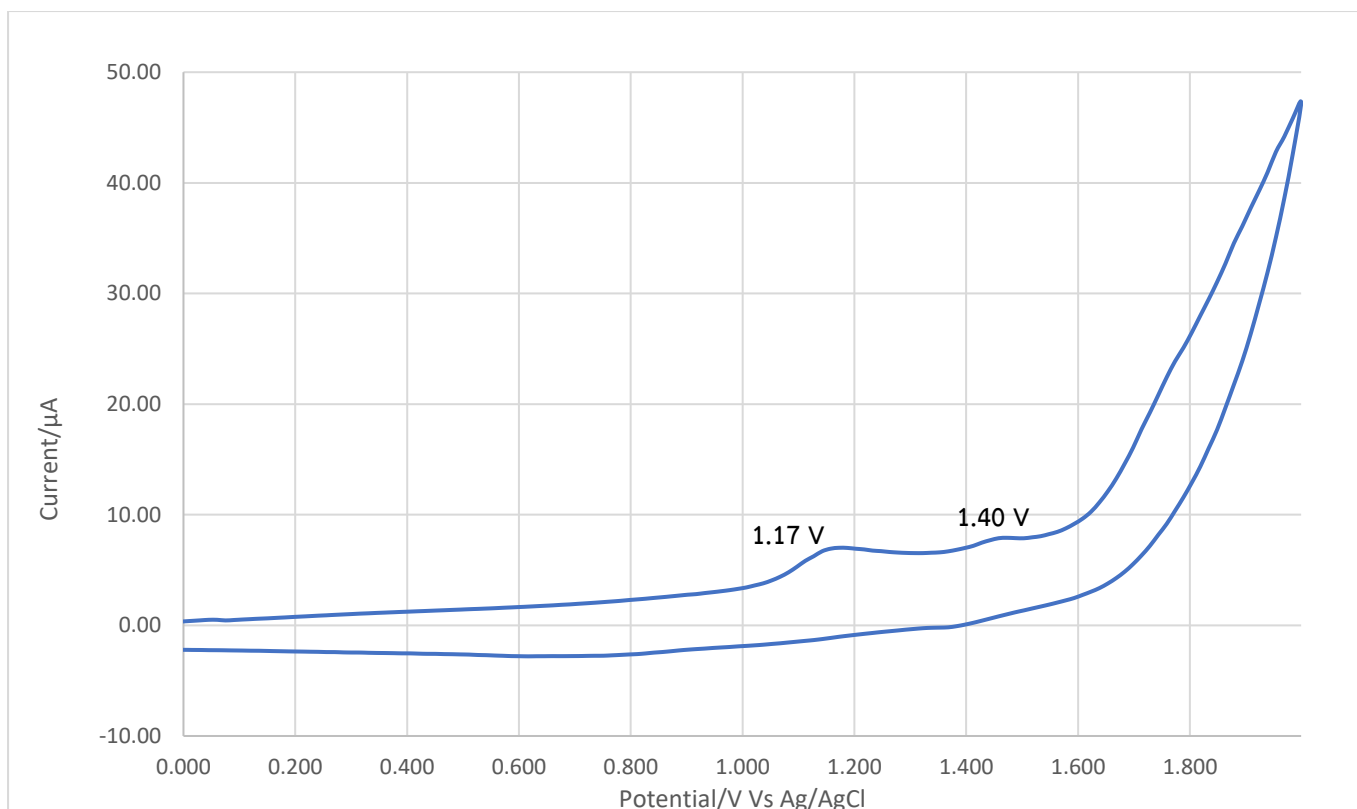
¹H NMR spectrum ในรูปที่ 3.15 แสดงสัญญาณของ N(CH₃)₂ ที่ δ 3.06 ppm และการหายไปของสัญญาณของโปรตอนที่ปลายของ DMAPE ที่ δ 2.97 ppm แสดงถึงการเข้าทำปฏิกิริยาของ DMAPE และพบสัญญาณโปรตอนของ CH₃ บนหมู่ mesityl (δ 1.81, 2.61 ppm) และโปรตอนที่ตำแหน่ง β (δ 8.50, 9.55 ppm) ของวงพอร์ไฟรินแสดงถึงโครงสร้างหลักของ Zn-DMP



รูปที่ 3.15 ¹H NMR spectrum ของ Zn-(DMAPE)₂DMP (8)

3.5 ไชคคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

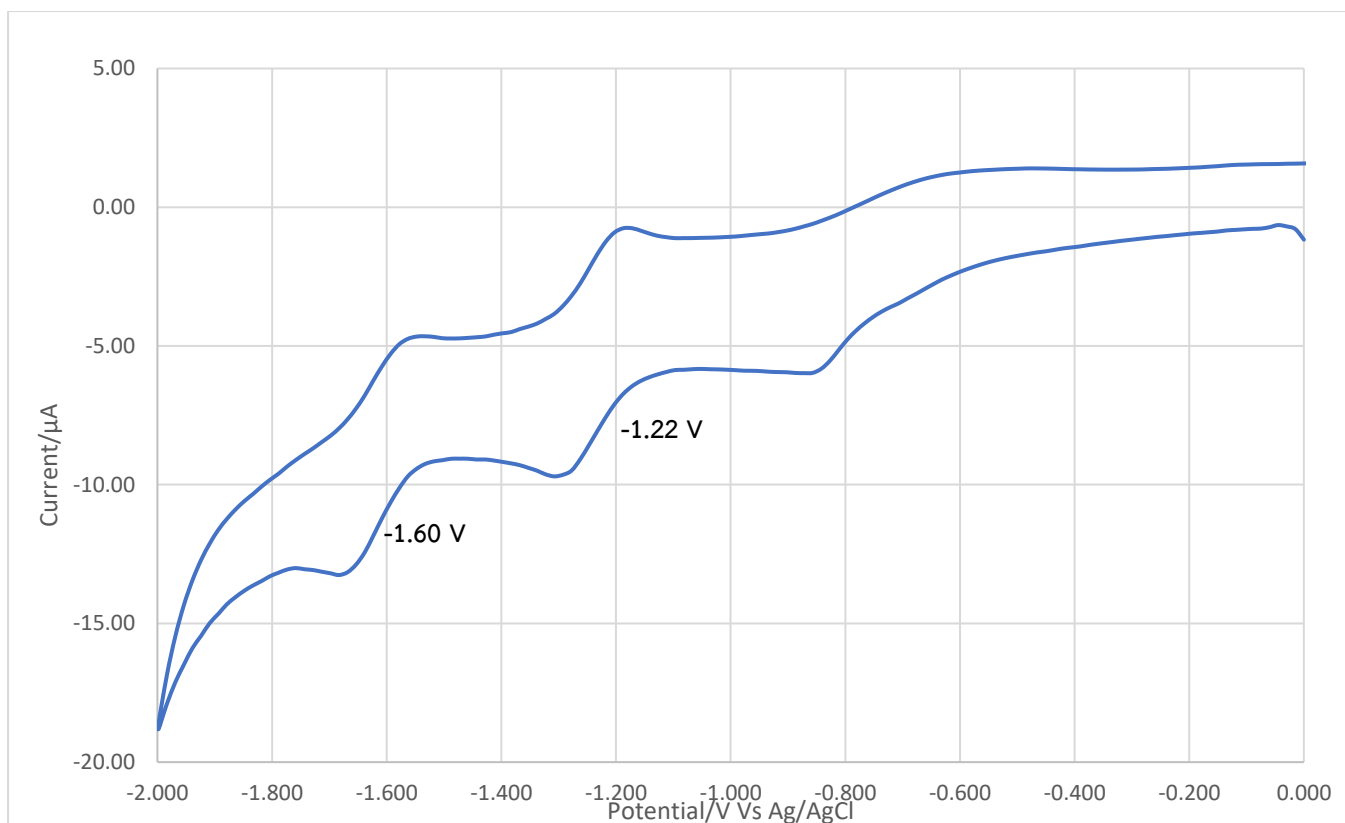
3.5.1 ไชคคลิกโวลแทมเมตรีของ 5,15-dimesitylporphyrin (DMP) (2)



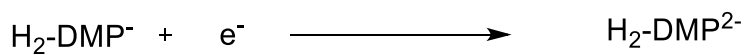
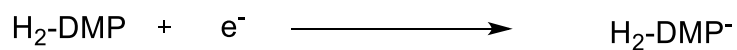
รูปที่ 3.16 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมและ E_{pa} ของ DMP

ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ DMP โดยทำแอโนดิกสแกน จาก 0 ถึง 2.0 V เทียบกับ Ag/AgCl(sat. KCl) ด้วย scan rate เท่ากับ 0.1 V/s จากโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 3.16 พบปฏิกิริยาออกซิเดชัน 2 ขั้นตอน เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ มี anodic peak potential (E_{pa}) เท่ากับ 1.17 V และปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ มี half wave potential ($E_{1/2}$) เท่ากับ 1.40 V แสดงว่า DMP สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ 2 ขั้นตอน ผ่าน แรดิคัลแคตไอออนพอร์ไพรินและไดแคตไอออนพอร์ไพริน

ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันของ DMP โดยทำแคโทดิกสแกนจาก 0 ถึง -2.0 V ด้วย scan rate เท่ากับ 0.1 V/s เทียบกับ Ag/AgCl(sat. KCl) จากโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 3.17 พบคู่ปฏิกิริยา (redox couple) ที่ผันกลับได้ 2 ปฏิกิริยา ซึ่งมี half-wave potential ($E_{1/2}$) เท่ากับ -1.22 V และ -1.60 V แสดงว่า DMP สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ผันกลับได้ 2 ขั้นตอนผ่านการถ่ายโอน 1 อิเล็กตรอนของวงอะโรมาติก โดยเกิดผ่านสมดุระหว่าง พอร์ไพรินอิสระกับแรดิคัลแอนไอออนพอร์ไพริน และ แรดิคัลแอนไอออนพอร์ไพรินกับไดแอนไอออนพอร์ไพริน¹⁶ ดังแสดงในรูปที่ 3.18

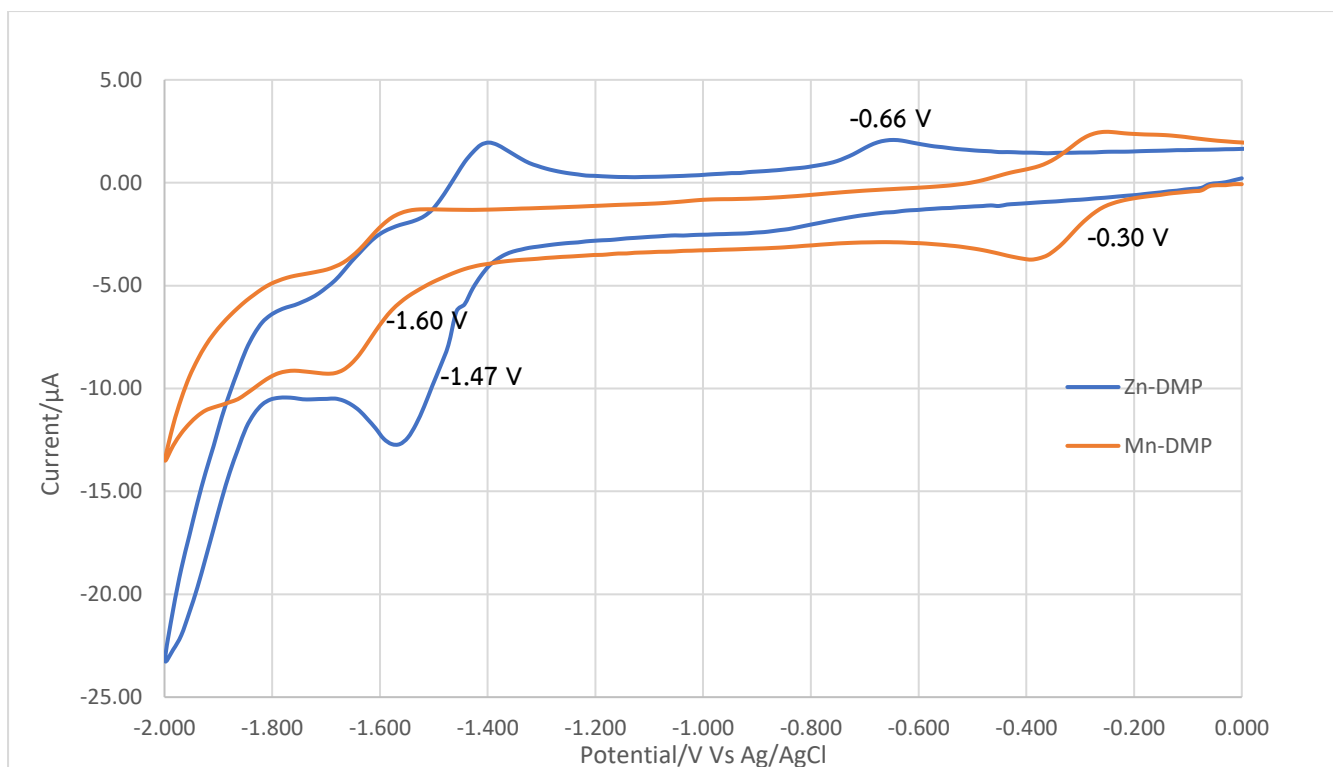


รูปที่ 3.17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมและ $E_{1/2}$ ของ DMP



รูปที่ 3.18 สมการแสดงปฏิกิริยารีดักชันของ DMP

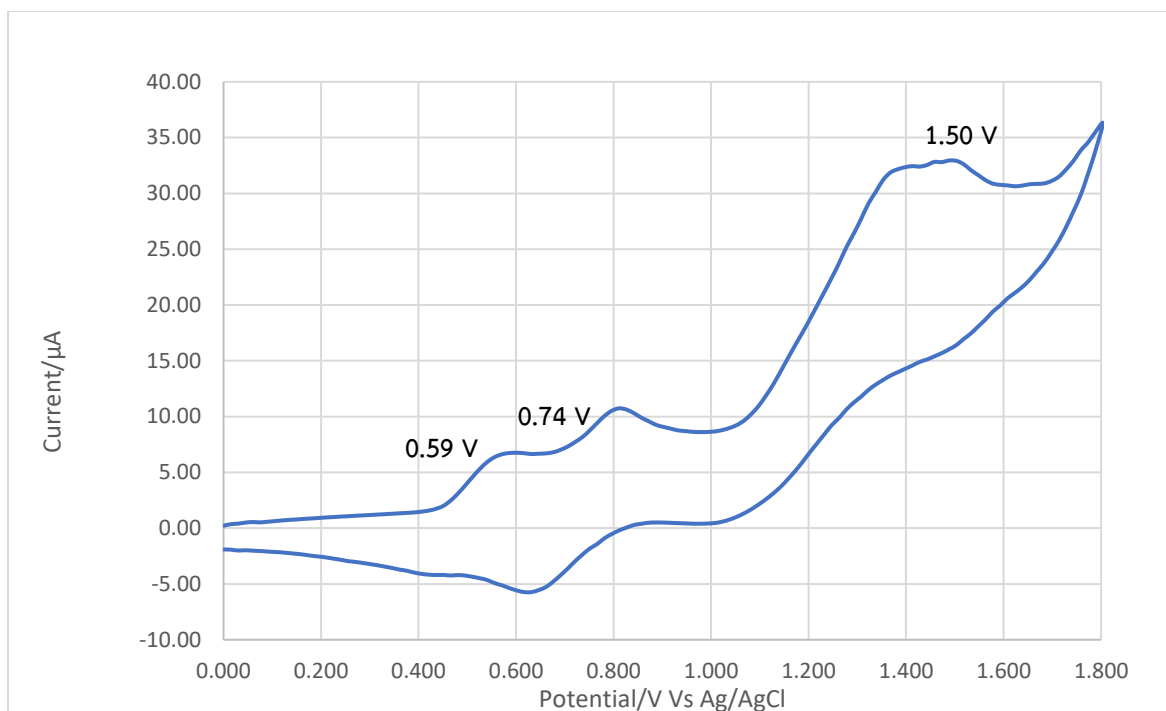
3.5.2 ไซคลิกโวลแทมเมตรีของ (5,15-Dimesitylporphyrinato)zinc(II) (Zn-DMP) (3) และ (5,15-Dimesitylporphyrinato)manganese(II) (Mn-DMP) (4)



รูปที่ 3.19 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Zn-DMP และ Mn-DMP

ทำการศึกษสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันของ Mn-DMP โดยทำแคโทดิกสแกนจาก 0 ถึง -2.0 V เทียบกับ Ag/AgCl(sat. KCl) จากโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 3.19 จะพบว่า Mn-DMP สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ผันกลับได้ 2 ครั้งโดยมี $E_{1/2}$ เท่ากับ -0.30 V และ -1.60 V ที่ $E_{1/2}$ เท่ากับ -0.30 V เป็นปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดผ่านการถ่ายโอน 1 อิเล็กตรอนที่เกิดจากการรับอิเล็กตรอนของโลหะอะตอมกลาง Mn(III) เป็น Mn(II) ซึ่งมีค่า $E_{1/2}$ สอดคล้องกับสารประกอบเชิงซ้อนของพอร์ไฟรินกับแมนกานีสอื่น ๆ¹⁷ และที่ $E_{1/2}$ เท่ากับ -1.60 V เป็นปฏิกิริยารีดักชันของวงพอร์ไฟริน

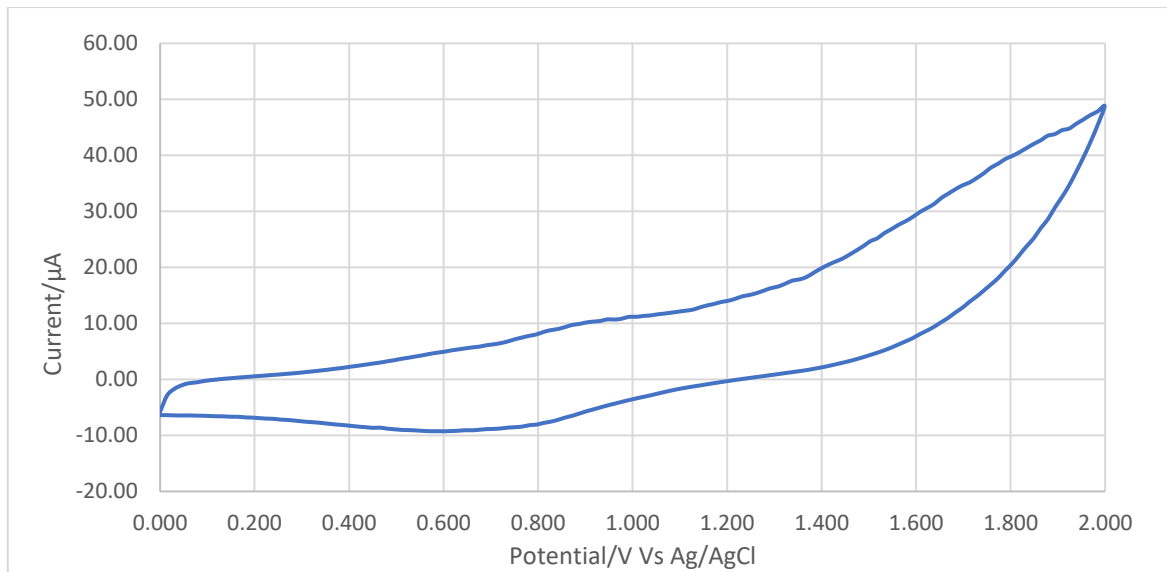
ทำการศึกษสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันของ Zn-DMP โดยทำแคโทดิกสแกนจาก 0 ถึง -2.0 V เทียบกับ Ag/AgCl(sat. KCl) จากโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 3.19 จะพบว่า Zn-DMP สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ผันกลับได้ 1 ครั้งโดยมี $E_{1/2}$ เท่ากับ -1.47 V ซึ่งน่าจะเป็นปฏิกิริยารีดักชันของวงพอร์ไฟริน โดยสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาขั้นตอนนี้ จะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ -0.66 V ได้ เนื่องจากเมื่อทำการสแกนจาก 0 ถึง -1.2 V แล้วไม่พบพีกที่ -0.66 V (รูปที่ A-1)



รูปที่ 3.20 ไชคลิกโวลเทมโมแกรมของ Zn-DMP

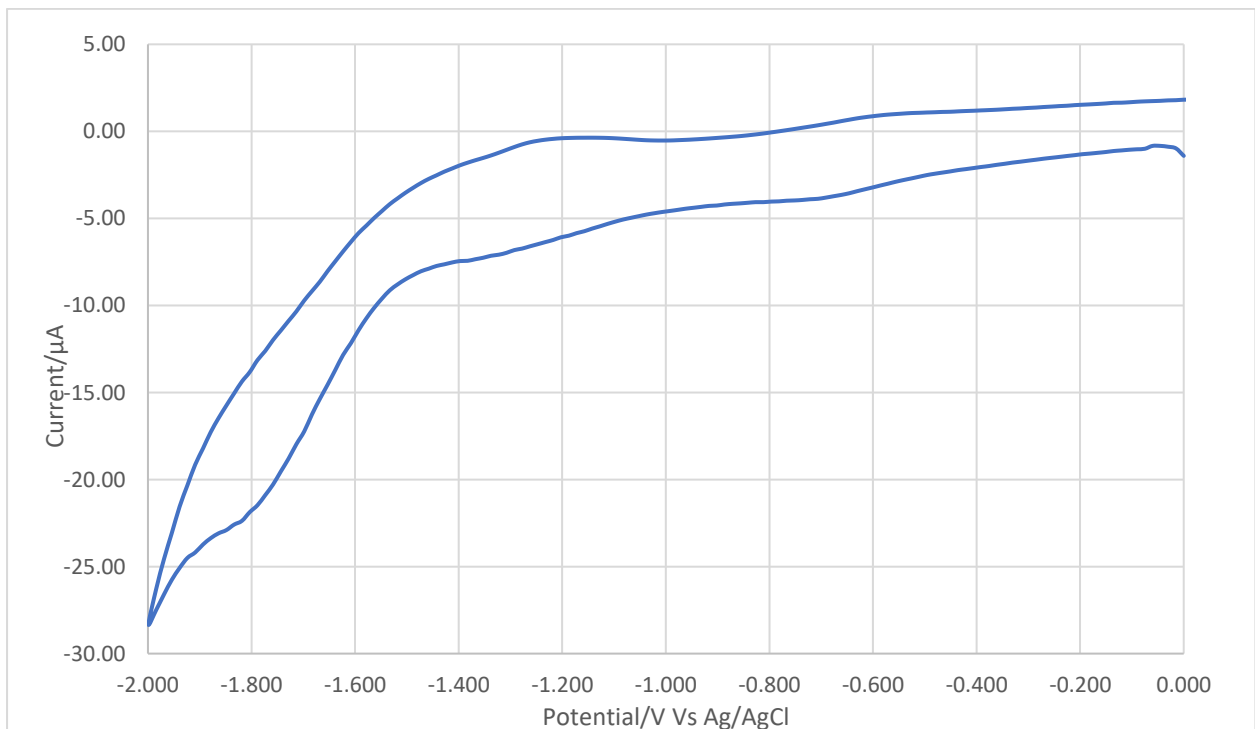
ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Zn-DMP โดยทำแอโนดิกสแกนจาก 0 ถึง -1.8 V เทียบกับ Ag/AgCl(sat. KCl) จากโวลเทมโมแกรมในรูปที่ 3.20 จะพบว่า Zn-DMP สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ 3 ครั้ง เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผันกลับได้ 1 ขั้นตอนและผันกลับไม่ได้ 2 ขั้นตอน สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ มี $E_{1/2}$ เท่ากับ 0.74 V และสำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้มี E_{pa} เท่ากับ 0.59 และ 1.50 V พบว่า Zn-DMP มีลักษณะพีคในปฏิกิริยา 2 ขั้นตอนแรกใกล้เคียงกับ DMP โดยขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ แล้วจึงตามด้วยปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ เมื่อเปรียบเทียบ ค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้นตอนพบว่า Zn-DMP เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกว่า DMP

3.5.3 ไชคลิกโวลเทมเมทรีของ [5,15-Bis(4'-N,N-dimethylaminophenylethynyl)-10,20-dimesitylporphyrinato]zinc(II) (Zn-(DMAPE)₂DMP) (8)



รูปที่ 3.21 ไชคลิกโวลเทมโมแกรมของ Zn-(DMAPE)₂DMP

ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Zn-(DMAPE)₂DMP โดยทำแอโนดิกสแกนจาก 0 ถึง 2.0 V เทียบกับ Ag/AgCl(sat. KCl) จากโวลเทมโมแกรมในรูปที่ 3.21 จะพบว่า Zn-(DMAPE)₂DMP ให้สัญญาณกระแสที่ต่ำมากทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ ซึ่งอาจเกิดจาก Zn-(DMAPE)₂DMP นั้นเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ช้า ทำให้สัญญาณกระแสที่ได้มีค่าน้อย (



รูปที่ 3.22 ไชคลิกโวลเทมโมแกรมของ Zn-(DMAPE)₂DMP

ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันของ Zn-(DMAPE)₂DMP โดยทำแคโทดิกสแกน จาก 0 ถึง -2.0 V เทียบกับ Ag/AgCl(sat. KCl) จากโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 3.22 จะพบว่า Zn-(DMAPE)₂DMP ให้สัญญาณกระแสที่ต่ำมากทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ ซึ่งอาจเกิดจาก Zn-(DMAPE)₂DMP นั้นเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ช้า

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

สามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับหมู่แอลโคไน์ที่ตำแหน่ง *meso* (Zn-DMAPE)₂DMP (8) ได้จากการทำปฏิกิริยา Sonogashira coupling ของพอร์ไฟริน (Zn-DMP) (3) และแอลโคไน์ (DMAPE) (6) (21 %yield) โดยพอร์ไฟรินจะถูกสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาควบแน่นของ dipyrromethene (1) กับ mesitaldehyde (40 %yield) และแอลโคไน์จะถูกสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน (53 %yield) สามารถพิสูจน์ทราบสูตรโครงสร้างของพอร์ไฟรินและแอลโคไน์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค ¹H NMR spectroscopy นอกจากนี้ยังได้ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของพอร์ไฟริน DMP (2), Zn-DMP (3), Mn-DMP (4) และ Zn-(DMAPE)₂DMP (8) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่า DMP สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันได้อย่างละ 2 ขั้นตอน สารประกอบเชิงซ้อน Zn-DMP และ Mn-DMP สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันได้เช่นเดียวกับ DMP โดย Zn-DMP จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกว่า DMP นอกจากนี้ยังพบว่า Mn-DMP สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันจากการรับอิเล็กตรอนของ Mn(III) และวงพอร์ไฟริน แต่จากการศึกษาทางเคมีไฟฟ้าสารประกอบเชิงซ้อนพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับหมู่แอลโคไน์ Zn-(DMAPE)₂DMP (8) นั้น ไม่พบสัญญาณการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งอาจต้องสังเคราะห์อนุพันธ์อื่นของพอร์ไฟรินที่เชื่อมต่อกับหมู่แอลโคไน์เพิ่มเติม เพื่อศึกษาผลกระทบของหมู่แทนที่ต่าง ๆ ต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. Anderson, H. L., Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers. *Chemical communications* **1999**, (23), 2323-2330.
2. Arnold, D.; Genga, A.; Manno, D.; Micocci, G.; Serra, A.; Tepore, A.; Valli, L., LB multilayers of highly conjugated porphyrin dimers: differentiation of properties and behaviour between the free base and the metallated derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 198, 897-904.
3. D'Amico, A.; Di Natale, C.; Paolesse, R.; Macagnano, A.; Mantini, A., Metalloporphyrins as basic material for volatile sensitive sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000**, 65 (1-3), 209-215.
4. Holten, D.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S., Probing electronic communication in covalently linked multiporphyrin arrays. A guide to the rational design of molecular photonic devices. *Accounts of chemical research* **2002**, 35 (1), 57-69.
5. Salleh, M. M.; Yahaya, M., Enriching the selectivity of metalloporphyrins chemical sensors by means of optical technique. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, 85 (3), 191-196.
6. Screen, T. E.; Blake, I. M.; Rees, L. H.; Clegg, W.; Borwick, S. J.; Anderson, H. L., Making conjugated connections to porphyrins: a comparison of alkyne, alkene, imine and azo links. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2002**, (3), 320-329.
7. Screen, T. E.; Thorne, J. R.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson, H. L., Two methods for amplifying the optical nonlinearity of a conjugated porphyrin polymer: transmetallation and self-assembly. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13 (11), 2796-2808.
8. Thamyongkit, P.; Speckbacher, M.; Diers, J. R.; Kee, H. L.; Kirmaier, C.; Holten, D.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S., Swallowtail porphyrins: Synthesis, characterization and incorporation into porphyrin dyads. *The Journal of organic chemistry* **2004**, 69 (11), 3700-3710.
9. Umar, A. A.; Salleh, M. M.; Yahaya, M., Self-assembled monolayer of copper (II) meso-tetra (4-sulfanatophenyl) porphyrin as an optical gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2004**, 101 (1-2), 231-235.
10. Vicente, M. G. H.; Smith, K. M., Porphyrins and Derivatives Synthetic Strategies and Reactivity Profiles. *Current Organic Chemistry* **2000**, 4 (2), 139-174.
11. Zhang, T.-G.; Zhao, Y.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Clays, K.; Therien, M. J., Design, synthesis, linear, and nonlinear optical properties of conjugated (Porphinato) zinc (II)-based

donor– acceptor chromophores featuring nitrothiophenyl and nitrooligothiophenyl electron-accepting moieties. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (27), 9710-9720.

12. Albert, I. D.; Marks, T. J.; Ratner, M. A., Large molecular hyperpolarizabilities in “push–pull” porphyrins. Molecular planarity and auxiliary Donor– Acceptor effects. *Chemistry of materials* **1998**, *10* (3), 753-762.

13. Biesaga, M.; Pyrzyńska, K.; Trojanowicz, M., Porphyrins in analytical chemistry. A review. *Talanta* **2000**, *51* (2), 209-224.

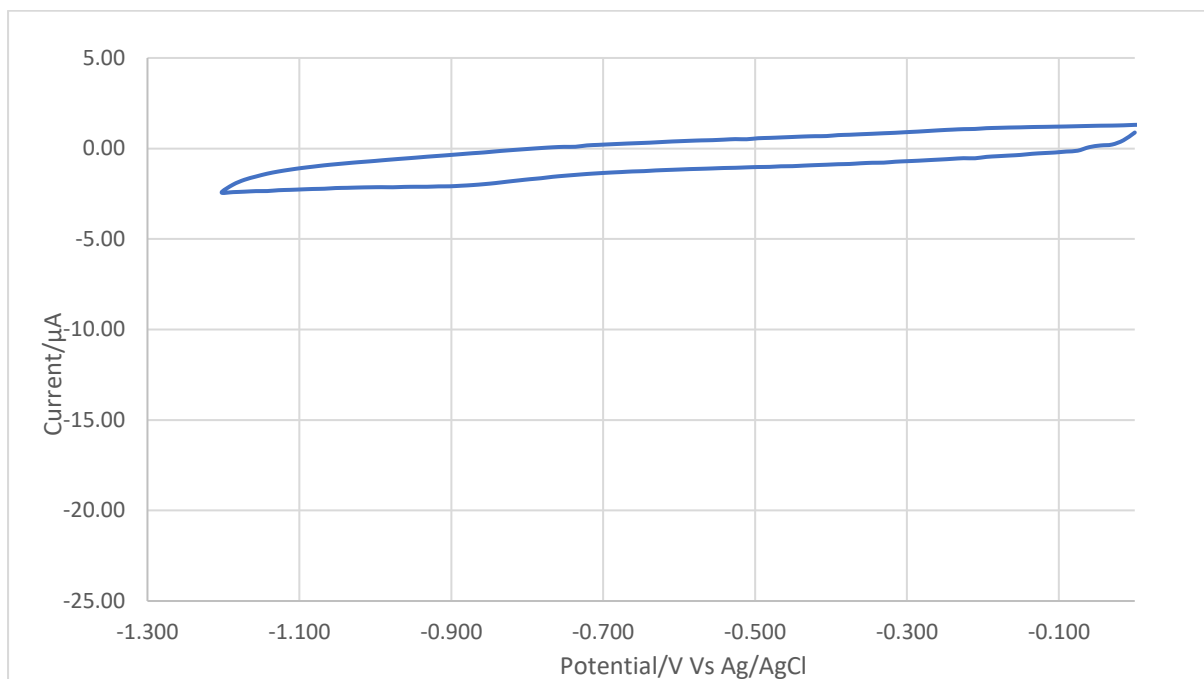
14. Osuka, A.; Tanabe, N.; Nakajima, S.; Maruyama, K., Synthesis of 1, 4-phenylene-bridged linear porphyrin arrays. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1996**, (2), 199-203.

15. Nakano, A.; Osuka, A.; Yamazaki, I.; Yamazaki, T.; Nishimura, Y., Windmill-Like Porphyrin Arrays as Potent Light-Harvesting Antenna Complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (21), 3023-3027.

16. Worthington, P.; Hambright, P.; Williams, R. F. X.; Reid, J.; Burnham, C.; Shamim, A.; Turay, J.; Bell, D. M.; Kirkland, R.; Little, R. G.; Datta-Gupta, N.; Eisner, U., Reduction potentials of seventy-five free base porphyrin molecules: Reactivity correlations and the prediction of potentials. *Journal of Inorganic Biochemistry* **1980**, *12* (4), 281-291.

17. Lin, C.-Y.; Chen, Y.-C.; Yao, C.-W.; Huang, S.-C.; Cheng, Y.-H., Preparation, electrochemical and spectral properties of free-base and manganese N-methyl-pyridylethynyl porphyrins. *Dalton Transactions* **2008**, (6), 793-799.

ภาคผนวก



รูปที่ A-1 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของ Zn-DMP

ประวัติผู้วิจัย

นายศตวัฒน์ นามพัตราพันธุ์ เกิดเมื่อวันที่ 26 เดือนมกราคม พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดมุกดาหาร สำเร็จการศึกษา
ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนจุฬารัตนราชวิทยาลัย มุกดาหาร จังหวัดมุกดาหาร เมื่อปีการศึกษา
2558 เคยได้รับรางวัล เหรียญทอง จากการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ สอวน. ครั้งที่ 11 เมื่อ พ.ศ. 2558
เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 22 ตำบล มุกดาหาร อำเภอ เมือง
มุกดาหาร จังหวัด มุกดาหาร รหัสไปรษณีย์ 49000 อีเมล pobsatawat@gmail.com