



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์วัสดุอ่อนโดยใช้เตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟรินเป็นสารตั้งต้น

Synthesis of Soft materials Based-on
TetraalkylphenylPorphyrin

ชื่อนิสิต นางสาวนลินรัชต์ คงดี

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์วัสดุอ่อนโดยใช้เตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟริน
เป็นสารตั้งต้น

Synthesis of Soft materials Based-on
Tetraalkylphenylporphyrin

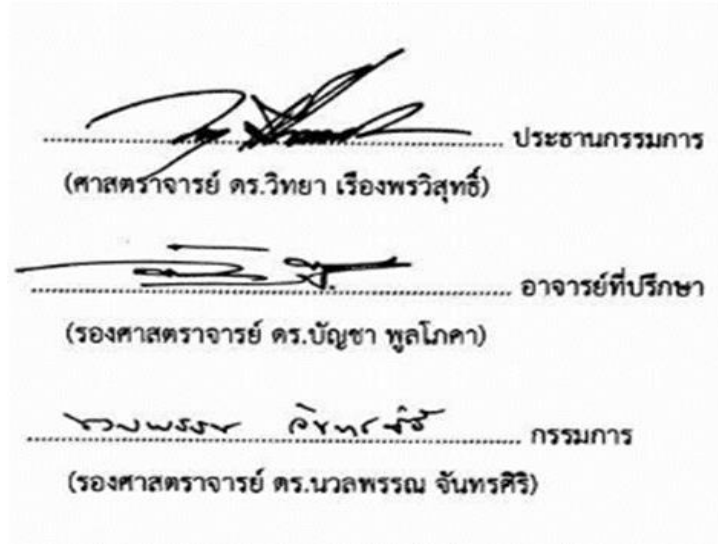
โดย
นางสาวนลินรัชต์ คงดี

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของวิชาของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2559

โครงการ การสังเคราะห์วัสดุอ่อนโดยใช้เตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟรินเป็นสารตั้งต้น
โดย นางสาวนลินรัชต์ คงดี

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ



รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่..... เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2560

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์วัสดุอ่อนโดยใช้เตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟรินเป็นสารตั้งต้น
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวนลินรัชต์ คงดี เลขประจำตัว 5633093823
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.บัญชา พูลโกคา
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะของเตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟรินเพื่อใช้เป็นวัสดุอ่อน อนุพันธ์ของเตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟรินสามารถสังเคราะห์ได้สำเร็จใน 1 ขั้นตอนจากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างฟิโรลกับ 4 บิวทิลเบนซาลดีไฮด์ หรือ 4-ออกทิลออกซิเบนซาลดีไฮด์ และได้ผลิตภัณฑ์เป็นเตตระบิวทิลฟีนิลพอร์ไฟริน (35%) และ เตตระออกทิลฟีนิลพอร์ไฟริน (33%) สารประกอบเชิงซ้อนของซิงค์และเหล็กกับเตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟรินเกิดขึ้นโดยผ่านปฏิกิริยา complexation ของอนุพันธ์เตตระแอลคิล ฟีนิลพอร์ไฟรินกับซิงค์คลอไรด์หรือไอเอิร์น (III) คลอไรด์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$, Mass spectroscopy และ UV-Vis spectrophotometry สารประกอบเชิงซ้อนของ 4,4' เอโซฟิริน กับ เมทัลเตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟริน ศึกษาโดยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry ได้ค่าการดูดกลืนแสงของสารผสมระหว่าง 4, 4' เอโซฟิริน กับ เมทัล-เตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟริน และชี้ให้เห็นว่าสารผสมนี้ไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน

คำสำคัญ: เตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟริน, วัสดุอ่อน, สารประกอบเชิงซ้อน,เตตระบิวทิลฟีนิลพอร์ไฟริน, เตตระออกทิลฟีนิลพอร์ไฟริน, 4,4' เอโซฟิริน, เมทัล-เตตระแอลคิลฟีนิลพอร์ไฟริน

Project Title Synthesis of Soft materials Based-on Tetraalkylphenylporphyrin
Student Name Miss Nalinrat Kongta Student ID 5633093823
Advisor Name Associate Professor Buncha Pulpoka, Ph.D.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic Year 2016

Abstract

This research involves the synthesis of metal complexes of tetraalkylphenylporphyrin for using as soft materials. Tetraalkylphenylporphyrin derivatives were successfully synthesized in one step. The condensation of pyrrole and 4-*n*-butylbenzaldehyde or 4-*n*-octyloxybenzaldehyde were carried out giving the tetrabutylphenylporphyrin (35%) and tetraoctylphenylporphyrin (33%). The zinc and iron complexes with tetraalkylphenylporphyrins were formed by using Zn(OAc)₂ or FeCl₂. All products were characterized by ¹H-NMR, mass spectroscopy and UV-Vis spectroscopy. The complexation of 4,4'-azopyridine by metal-tetraalkylphenylporphyrins was studied by UV-Vis spectroscopy. The results show that the absorbance of mixture was the combination between the absorbance of 4,4'-azopyridine and metal-tetraalkylphenylporphyrin. These suggest that the 4,4'-azopyridine-metal-tetraalkylphenylporphyrin couldn't form.

Keywords: tetraalkylphenylporphyrin, soft materials, complexation, tetrabutylphenylporphyrin, tetraoctylphenylporphyrin, 4, 4'-azopyridine, metal-tetraalkylphenylporphyrins

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้จะไม่สามารถล่องไปได้ด้วยดีถ้าหากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร.บัญชา พูลโภคา อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ซึ่งได้อุทิศเวลาให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา ตลอดจนถึงให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ มาตลอด ผู้วิจัยขอกราบ ขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ และรองศาสตราจารย์ ดร. นवलพรรณ จันทศิริ ที่กรุณาให้ความสนใจในงานวิจัยและยินดีสละเวลาอันมีค่าในการ ตรวจทานแก้ไข และเป็นคณะกรรมการการสอบโครงการวิจัยนี้

นอกจากนี้ขอขอบคุณคุณณรงค์ศักดิ์ ขุนรักษา คุณจิรพัฒน์ พงษ์สกุล คุณณัฐพงศ์ จงจิตสถิตมัน คุณธีรพร สุวรรณเวช และรุ่นพี่ในหน่วยวิจัยเคมีซูพราโมเลคิวลาร์ทุกท่าน ที่คอย ดูแลและให้คำแนะนำเป็นอย่างดี รวมถึงเทคนิคต่างๆในการทดลองอีกด้วย

ผู้วิจัยขอขอบคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาคเคมีคณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัยที่ได้ให้ความรู้มาตลอดทั้ง 3 ปีรวมถึงเพื่อนๆและพี่ๆภาควิชาเคมี ที่คอยให้ความช่วยเหลือ สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อและคุณแม่ อีกทั้งพี่สาวและยาย ที่คอยให้ กำลังใจอีกทั้งให้การสนับสนุนตลอดมา



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย	4
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
บทที่ 2 การทดลอง	5
2.1 เครื่องมือ.....	5
2.2 สารเคมี.....	5
2.3 วิธีทดลอง.....	7
2.3.1 วิธีการสังเคราะห์ tetrabutylphenylporphyrin (C ₆₀ H ₆₂ N ₄).....	7
2.3.2 วิธีการสังเคราะห์ Zn-tetrabutylphenylporphyrin (C ₆₀ H ₆₀ N ₄ Zn).....	8
2.3.3 วิธีการสังเคราะห์ Fe-tetrabutylphenylporphyrin (C ₆₀ H ₆₀ N ₄ FeCl)	9
2.3.4 วิธีการสังเคราะห์ tetraoctylphenylporphyrin (C ₇₆ H ₉₄ N ₄ O ₄).....	10
2.3.5 วิธีการสังเคราะห์ Zn-tetraoctylphenylporphyrin (C ₇₆ H ₉₂ N ₄ O ₄ Zn)....	11
2.3.6 วิธีการสังเคราะห์ Fe-tetraoctylphenylporphyrin (C ₇₆ H ₉₂ N ₄ O ₄ FeCl) .	12
2.3.7 วิธีการสังเคราะห์ 4,4'-Azopyridine	13
2.3.8 titration tetraalkylphenylporphyrin กับ 4,4'-Azopyridine.....	14
2.3.9 titration 4,4'-Azopyridine กับ tetraalkylphenylporphyrin.....	14

บทที่ 3 วิจารณ์ผลการทดลอง	15
3.1 สังเคราะห์ tetrabutylphenylporphyrin และ tetraoctylphenylporphyrin.....	15
3.2 สังเคราะห์ Zn-tetrabutylphenylporphyrin และ Zn-tetraoctylphenyl porphyrin	16
3.3 สังเคราะห์ Fe-tetrabutylphenylporphyrin และ Fe-tetraoctylphenyl porphyrin	18
3.4 สังเคราะห์ 4,4'-Azopyridine.....	19
3.5 วิธี titrate tetraalkylphenylporphyrin กับ 4,4'-Azopyridine	19
3.6 วิธี titrate 4,4'-Azopyridine กับ tetraalkylphenylporphyrin	20
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง.....	21
บรรณานุกรม.....	22
ภาคผนวก.....	24
ประวัติผู้วิจัย.....	444

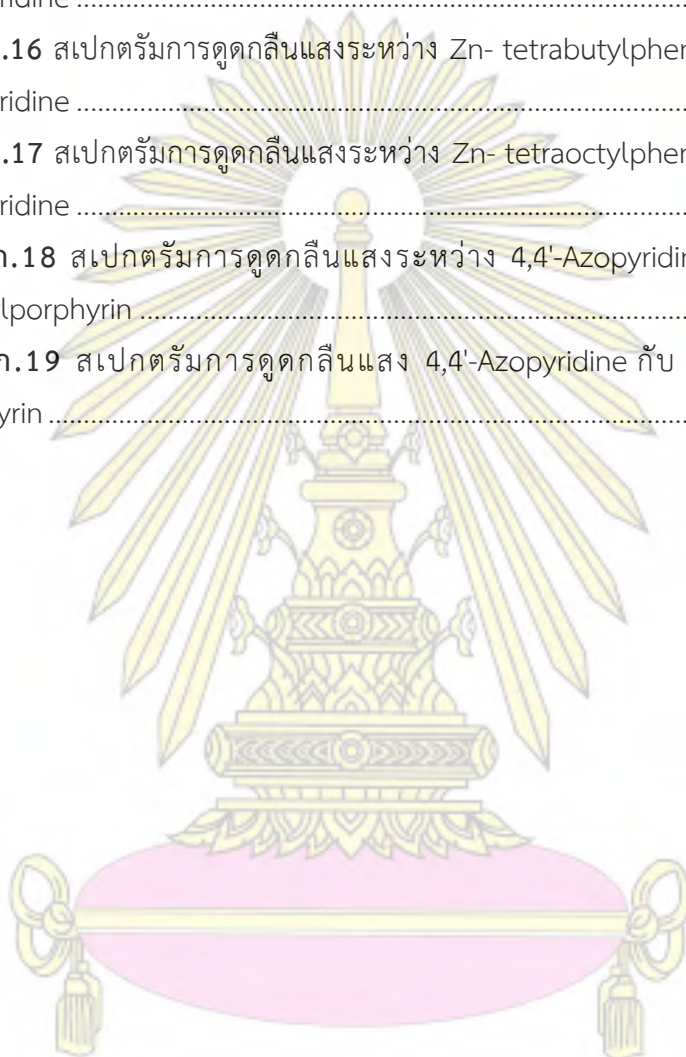


สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1 โครงสร้างของ porphyrin	2
รูปที่ 1.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน metal-porphyrin.....	2
รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ azopyridine.....	3
รูปที่ 1.4 E/Z isomerization ของสารประกอบเชิงซ้อน metal-porphyrin.....	3
รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์ tetrabutylphenylporphyrin	7
รูปที่ 2.2 การสังเคราะห์ Zn-tetrabutylphenylporphyrin.....	8
รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์ Fe-tetrabutylphenylporphyrin	9
รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์ tetraoctylphenylporphyrin	10
รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์ Zn-tetraoctylphenylporphyrin	11
รูปที่ 2.6 การสังเคราะห์ Fe-tetraoctylphenylporphyrin.....	12
รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์ 4,4'-Azopyridine	13
รูปที่ 3.1 tetrabutylphenylporphyrin	15
รูปที่ 3.2 tetraoctylphenylporphyrin.....	16
รูปที่ 3.3 Zn-tetrabutylphenylporphyrin	17
รูปที่ 3.4 Zn-tetraoctylphenylporphyrin	17
รูปที่ 3.5 Fe-tetrabutylphenylporphyrin.....	18
รูปที่ 3.6 Fe-tetraoctylphenylporphyrin.....	18
รูปที่ 3.7 4,4'-Azopyridine.....	19
รูปที่ ก.1 ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) ของ tetrabutylphenylporphyrin.....	25
รูปที่ ก.2 ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) ของ Zn-tetrabutylphenylporphyrin.....	26
รูปที่ ก.3 ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) ของ Fe-tetrabutylphenylporphyrin	27
รูปที่ ก.4 ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) ของ tetraoctylphenylporphyrin	28
รูปที่ ก.5 ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) ของ Zn- tetraoctylphenylporphyrin.....	29
รูปที่ ก.6 ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) ของ Fe- tetraoctylphenylporphyrin	30
รูปที่ ก.7 ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) ของ 4,4' Azopyridine	31
รูปที่ ก.8 Mass spectrometry ของ tetrabutylphenylporphyrin	32
รูปที่ ก.9 Mass spectrometry ของ Zn-tetrabutylphenylporphyrin.....	33

รูปที่ ก.10 Mass spectrometry ของ Fe-tetrabutylphenylporphyrin	34
รูปที่ ก.11 Mass spectrometry ของ tetraoctylphenylporphyrin	35
รูปที่ ก.12 Mass spectrometry ของ Zn-tetraoctylphenylporphyrin	36
รูปที่ ก.13 Mass spectrometry ของ Fe- tetraoctylphenylporphyrin	37
รูปที่ ก.14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงระหว่าง Fe-tetrabutylphenylporphyrin กับ 4,4'-Azopyridine	38
รูปที่ ก.15 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงระหว่าง Fe-tetraoctylphenylporphyrin กับ 4,4'-Azopyridine	39
รูปที่ ก.16 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงระหว่าง Zn- tetrabutylphenylporphyrin กับ 4,4'-Azopyridine	40
รูปที่ ก.17 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงระหว่าง Zn- tetraoctylphenylporphyrin กับ 4,4'-Azopyridine	41
รูปที่ ก.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงระหว่าง 4,4'-Azopyridine กับ Fe- tetrabutyl phenylporphyrin	42
รูปที่ ก.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง 4,4'-Azopyridine กับ Fe-tetraoctyl phenyl porphyrin	43



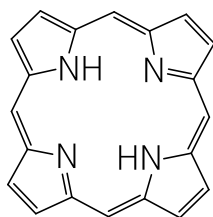
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

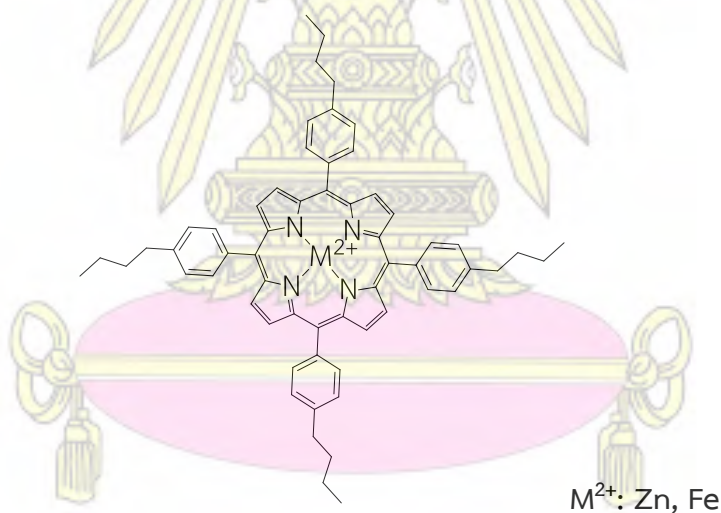
วัสดุอ่อน (soft materials) เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนรูปร่างได้ง่ายและได้หลายรูปแบบ สามารถมองเห็นความอ่อนนุ่มได้ด้วยตาเปล่าและตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นภายนอกได้ดี มีโครงสร้างเป็นพันธะที่แข็งแรงกว่ากับพันธะที่อ่อนกว่าภายในโมเลกุล และแรงที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้ตั้งแต่แรง coordinative ไปจนถึงแรงแวนเดอร์วาลส์ soft materials มีหลากหลายรูปแบบเช่น เจล โฟม คอลลอยด์ พอลิเมอร์ ผลึกของเหลวและอิมัลชัน เป็นต้น¹ โมเลกุลที่เป็น soft materials จะต้องมีความสำคัญที่สำคัญได้แก่ตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นภายใต้แรงรบกวนภายนอกได้ดี เช่น สนามไฟฟ้า สามารถทนต่อการผันผวนของความร้อนได้ดี² soft materials มีความสำคัญและใช้อย่างแพร่หลายในทางเทคโนโลยี เป็นส่วนประกอบหลักของพลาสติกที่ใช้ทำสินค้าอุปโภคบริโภค รถยนต์ ยานอวกาศ ใช้เป็นสารที่มีสมบัติยืดหยุ่นเหมือนยาง (elastomer)³ ใช้เป็นเซลล์เชื้อเพลิง และในด้านอาหาร เช่น สารกันบูด วัสดุบรรจุภัณฑ์ เป็นต้น

ในการสังเคราะห์ soft materials นั้นมีสารหลายชนิดที่สามารถนำมาเป็นสารตั้งต้นได้ในสมัยแรกๆ นิยมใช้กราไฟท์อย่างแพร่หลายครอบคลุมเกือบทุกรูปแบบของ soft materials ไม่ว่าจะเป็น คอลลอยด์ เจล โฟมและผลึกของเหลว เพราะสามารถทำได้ง่าย เกิดปฏิกิริยาได้เร็วแต่มีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา⁴ ในงานวิจัยนี้สารตั้งต้นที่เลือกใช้ในการสังเคราะห์ soft materials นั้นคือ พอร์ไฟริน (porphyrin) ซึ่งเป็นสารที่ใช้เป็นโครงสร้างในซูพราโมเลคิวลาร์ (supramolecular) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบไปด้วยวงพีร์โรล ต่อกันเป็นจำนวน 4 วงมีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ โดยมีพันธะคู่สลับเดี่ยวทั้งโมเลกุล และมีระบบไพคอนจูเกต (π conjugated system) ที่มีขนาดใหญ่ ประกอบไปด้วยไพอิเล็กตรอน (π electron) จำนวน 18 อิเล็กตรอนภายในวง ทำให้อิเล็กตรอนสามารถดีโลคัลไลซ์ (delocalize) ได้ตลอดทั้งวง จึงทำให้มีความเสถียรมาก ตัวอย่างของอนุพันธ์พอร์ไฟรินที่พบตามธรรมชาติ ได้แก่ ฮีม บี (heme B) ในเลือดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างพอร์ไฟรินกับเหล็กพบในฮีโมโกลบิน มีหน้าที่ขนส่งออกซิเจนในระบบหมุนเวียนเลือด อีกชนิดหนึ่งที่พบมากคือ คลอโรฟิลล์ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างพอร์ไฟรินกับแมกนีเซียมเป็นตัวสร้างพลังงานในกระบวนการสังเคราะห์แสง



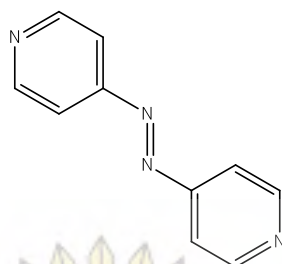
รูปที่ 1.1 โครงสร้างของ porphyrin

พอร์ไฟรินมีคุณสมบัติทั้งทาง photochemical⁵ และ electrochemical อีกทั้งมีสมบัติเชิงแสงที่ดี สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ พอร์ไฟรินเป็นสารประกอบที่มีสี่โดยจะขึ้นอยู่กับจำนวนของคาร์บอนที่ต่อกับวงไพโรล นอกจากนี้พอร์ไฟรินยังมีความสามารถด้านการจับกับโลหะทรานซิชันและโลหะชนิดอื่นๆบางชนิดได้ดี ที่ตำแหน่งโพรงตรงกลางโมเลกุลของพอร์ไฟริน เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเมทัล-พอร์ไฟรินได้ซึ่งนำมาใช้งานได้หลากหลายเช่น photocatalyst⁶ ใช้เป็นยา ใช้เป็นตัวตรวจวัด และมีประโยชน์ในการเป็น building block ที่ดีจึงสามารถสังเคราะห์ให้เป็น Soft Materials ได้ง่าย วิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอร์ไฟริน คือ วิธีของ Adler และ Longo⁷ โดยจะเกิดปฏิกิริยาควบนั่นของเบนซาลดีไฮด์ และไพโรล จะสังเคราะห์ได้เป็นเตตระฟีนิลพอร์ไฟริน (tetraalkylphenylporphyrin)



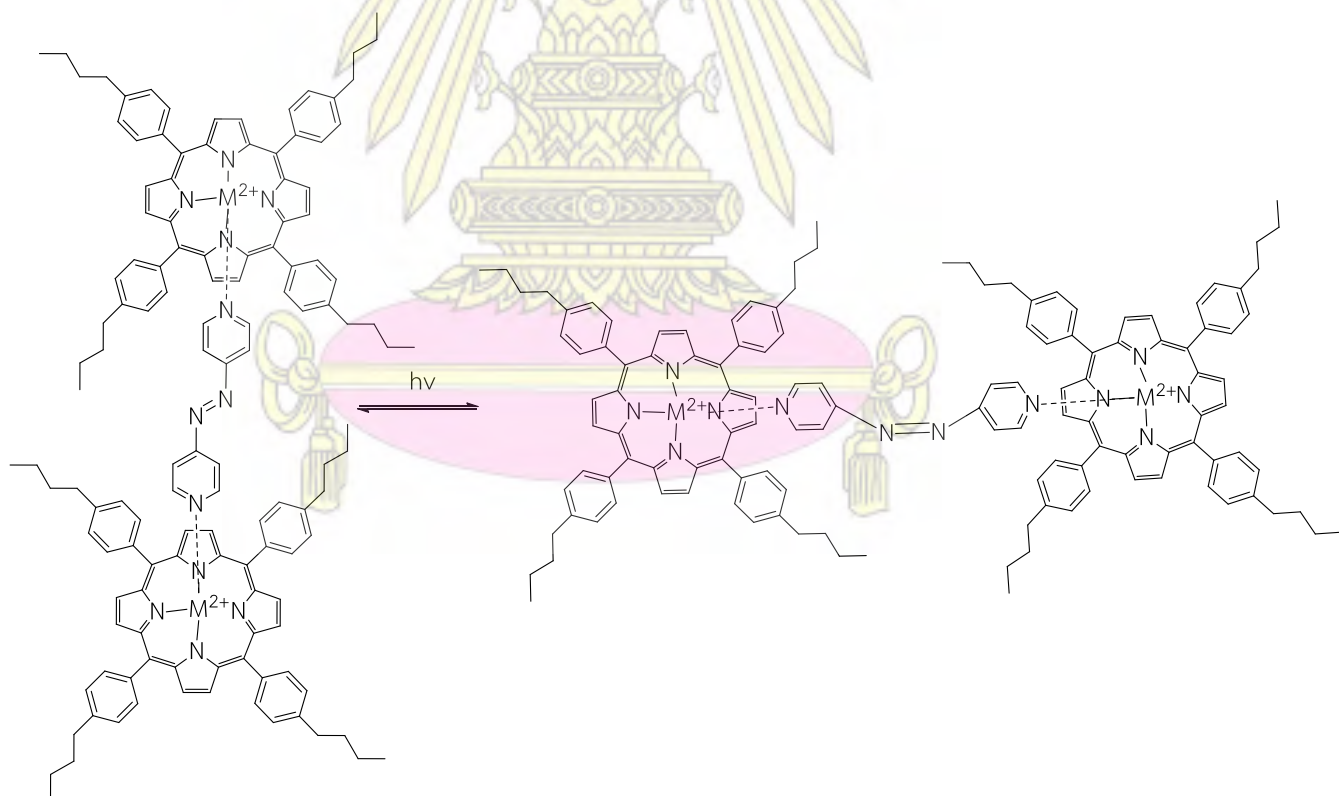
รูปที่ 1.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน metal-porphyrin

เอโซไพริดีน (azopyridine)^๘ เป็นสารอินทรีย์ที่สำคัญ ที่ใช้เป็น reactant สำหรับการเตรียม porous coordinated polymer ที่ยืดหยุ่นได้, metal organic framework, สารประกอบ hetero aromatic azo และสารประกอบอื่นๆที่มีรูพรุน^๙



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ azopyridine

สมบัติของเอโซไพริดีนคือสามารถตอบสนองต่อแสงได้ดีเนื่องจากสามารถเกิด reversible E/Z isomerization¹⁰ ได้ เมื่อนำเอโซไพริดีน มาทำปฏิกิริยากับสารประกอบเชิงซ้อนโลหะของพอร์ไฟริน จะเกิดเป็นสารประกอบเอโซพอร์ไฟริน (azoporphyrin) ซึ่งเป็นโคออร์ดิเนตพอลิเมอร์ (coordinated polymer) ที่สามารถตอบสนองต่อแสงได้ดี



รูปที่ 1.4 E/Z isomerization ของสารประกอบเชิงซ้อน metal-porphyrin

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1. ออกแบบและสังเคราะห์ soft Materials โดยใช้ tetraalkylphenylporphyrin เป็นสารตั้งต้น
2. ทดสอบสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$, mass spectrometry และ UV-Vis spectrophotometry

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Osati และคณะ¹¹ ได้สังเคราะห์ tetraphenylporphyrin โดยใช้ benzaldehyde และ pyrrole ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิห้อง และใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเปลี่ยนหมู่แทนที่

Zhao และคณะ¹² ได้สังเคราะห์ tetraphenylcarboxylporphyrin ได้นำมาทำปฏิกิริยากับโลหะ 3 ชนิด ได้แก่ Cr^{3+} , Al^{3+} และ Fe^{3+} ได้เป็น metal organic gels จากนั้นใช้วิธี supercritical CO_2 extraction ได้เป็น metal organic polymer aerogels และตรวจสอบสมบัติของสารที่สังเคราะห์ได้ต่างๆ ได้แก่ การเกิดเจล รูปร่าง สมบัติการดูดซับแก๊สและสียอม สมบัติด้านแสง และการทนความร้อน

Loewe และคณะ ได้สังเคราะห์¹³ perylene porphyrin building blocks และ oligomers เพื่อใช้เป็น glaser, Sonogashira, หรือ Suzuki polymerizations และนำมาใช้เป็น light-harvesting rods โดยจะสังเคราะห์ Zn-mesityl-substituted porphyrin โดยเปลี่ยนหมู่แทนที่เป็น ethynylphenyl, iodophenyl และ bromo ที่ตำแหน่ง 5,15 ของวง porphyrin

Byrappa และคณะ¹⁴ ได้สังเคราะห์ metalloporphyrin และ metallophthalocyanide และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค UV-Vis, $^1\text{H NMR}$, MALDI-TOF-MS, IR, elemental analysis และ fluorescences

Esdalie และคณะ¹⁵ ได้สังเคราะห์ azoporphyrin จากการ coupling ของ azobenzene กับ porphyrin พบว่าสามารถเกิด E/Z photoisomerization ได้

Sun และคณะ¹⁶ ได้สังเคราะห์ tetraphenylporphyrin iron chloride complexes และเปลี่ยนหมู่แทนที่เป็น NO_2 , H, CH_3 และ OCH_3 ที่ตำแหน่ง ortho และ para และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry, IR และ FTIR

Liu และคณะ¹⁷ ได้สังเคราะห์ tetraphenylporphyrin และ octaethylporphyrin จับกับ ligand ได้แก่ 4,4'-bipyridine, trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane และ 4,4'-trimethylenebis(pyridine) จากนั้นจึงใช้ Rh(III) dimers จับกับ ligand ต่างๆ และศึกษาผลทาง electrochemical และ spectroelectrochemical

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ

2.1.1 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (เครื่อง BRUKER Advance 400 MHz NMR)

2.1.2 เครื่องชั่งน้ำหนักดิจิตอลทศนิยม 4 ตำแหน่ง (PRECISA รุ่น XT920M)

2.1.3 เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (BUCHI Rotavapor รุ่น R-3)

2.1.4 เครื่อง Mass Spectrometer

2.1.5 เครื่อง UV-Vis Spectrometer

2.2 สารเคมี

2.2.1 4- butylbenzaldehyde

2.2.2 Pyrrole

2.2.3 Propionic acid

2.2.4 Toluene

2.2.5 Zinc acetate dehydrate ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$)

2.2.6 Methanol

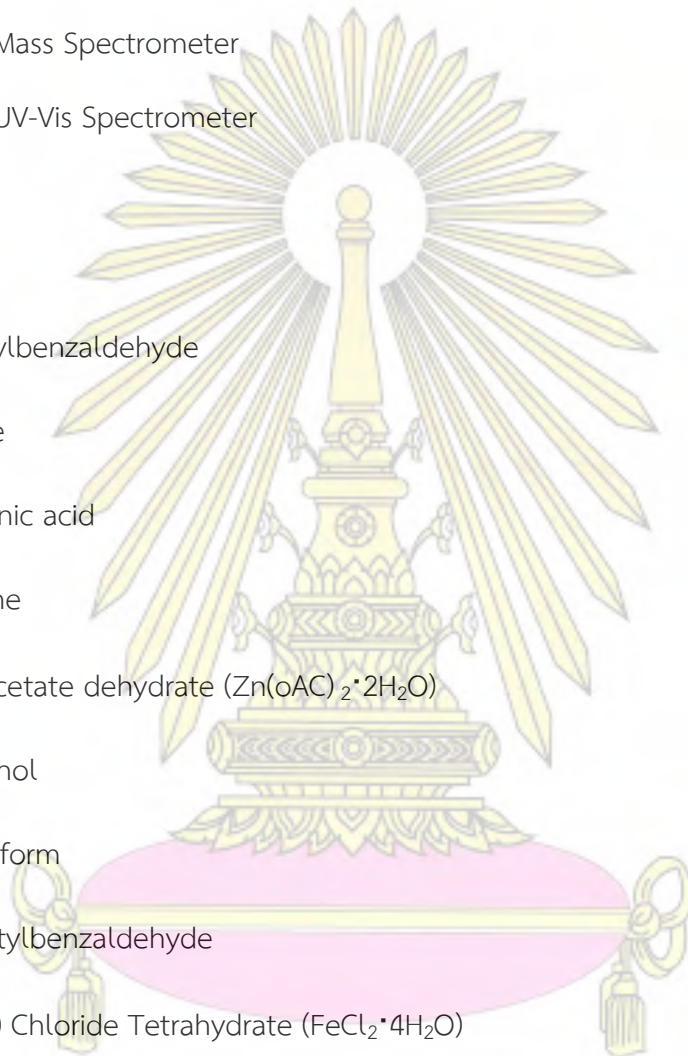
2.2.7 Chloroform

2.2.8 4-n-octylbenzaldehyde

2.2.9 Iron (II) Chloride Tetrahydrate ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)

2.2.10 Dimethylformamide

2.2.11 Hydrochloric acid (HCl)



2.2.12 4-Aminopyridine

2.2.13 Sodium Hypochlorite (NaOCl)

2.2.14 Water

2.2.15 Diethyl ether

2.2.16 Sodium Sulfate anhydrous (Na_2SO_4)

2.2.17 Sodium bicarbonate (NaHCO_3)

2.2.18 Acetone

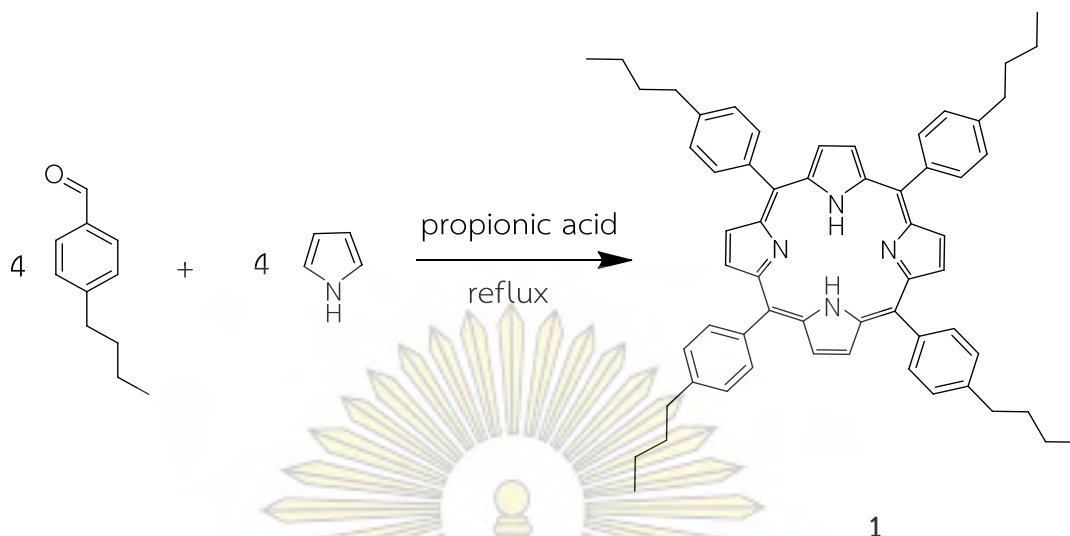
2.2.19 Hexane

2.2.20 Dichloromethane



2.3 วิธีทดลอง

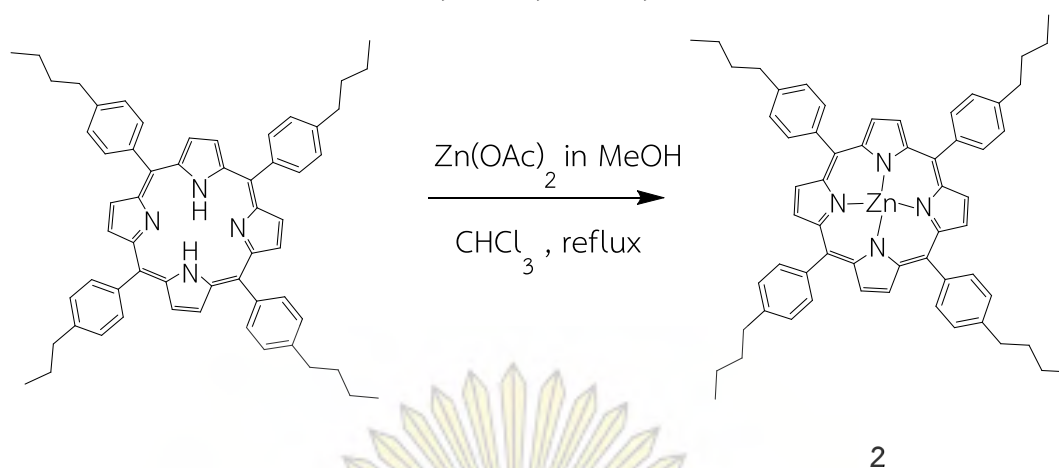
2.3.1 วิธีการสังเคราะห์ tetrabutylphenylporphyrin ($C_{60}H_{62}N_4$)



รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์ tetrabutylphenylporphyrin

ซึ่ง 4-butylbenzaldehyde (0.1592 mL, 1 mmol) เติม toluene ปริมาณ 40 mL และ propionic acid ปริมาณ 15 mL ผสมในขวดสองคอขนาด 100 mL รีฟลักซ์ คนเพื่อให้สารผสมกันเป็นเวลา 15 นาที เติม pyrrole (0.0691 mL, 1 mmol) รีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 16 ชั่วโมง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีม่วงเข้ม ตรวจสอบด้วย silica TLC จากนั้นนำมาสกัดด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว 2 ครั้งและน้ำอีก 2 ครั้ง กำจัดน้ำด้วย Na_2SO_4 anhydrous กรองด้วยสำลี นำส่วนที่กรองใส่ขวดกั้นกลมขนาด 250 mL ไประเหยสารละลายออกจนแห้ง เติม CH_2Cl_2 เล็กน้อยและเติม methanol แล้วนำไปตกผลึก ขึ้นต่อนำไปกรองสูญญากาศ ล้างด้วย methanol จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วง ปริมาณ 0.075 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 35 นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) (ดูรูปในภาคผนวก ก.1) $\delta = 8.86$ (s, 8H, β -H), $\delta = 8.11$ (d, J = 8 Hz, 8H, ArH), $\delta = 7.55$ (d, J = 8 Hz, 8H, ArH), $\delta = 2.68$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 1.60$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 1.37$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 0.94$ (m, 12H, CH_3), $\delta = -2.75$ (s, 2H, α -H) และ mass spectrometry (ดูรูปในภาคผนวก ก.8) มวลโมเลกุลที่คำนวณได้เท่ากับ 839.16 จากการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 839.46 (M^+)¹¹

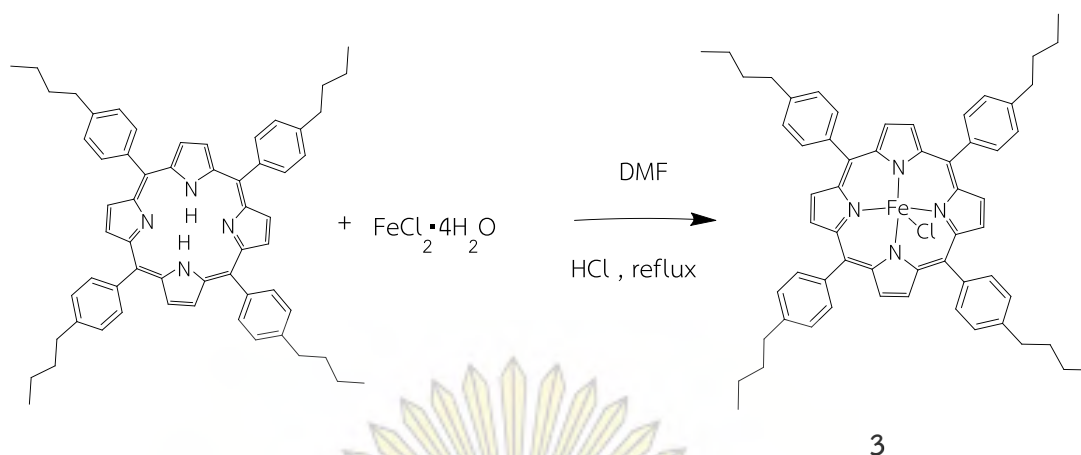
2.3.2 วิธีการสังเคราะห์ Zn-tetrabutylphenylporphyrin ($C_{60}H_{60}N_4Zn$)



รูปที่ 2.2 การสังเคราะห์ Zn-tetrabutylphenylporphyrin

ซึ่ง $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.12 g, 0.56 mmol) ละลายใน methanol ปริมาณ 20 mL ใส่ลงในสารจากวิธี 2.3.1 (0.47 g, 0.056 mmol) ที่ละลายใน chloroform ปริมาณ 40 mL ที่ผสมอยู่ในขวดสองคอขนาด 100 mL รีฟลักซ์เป็นเวลา 10 ชั่วโมง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีม่วงเข้ม ตรวจสอบด้วย silica TLC จากนั้นนำมาสกัดด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว 2 ครั้งและน้ำอีก 2 ครั้ง กำจัดน้ำด้วย Na_2SO_4 anhydrous กรองด้วยสำลี นำส่วนที่กรองใส่ขวดกันกลมขนาด 250 mL ไประเหยสารละลายออกจนแห้ง เติม CH_2Cl_2 เล็กน้อยและเติม methanol แล้วนำไปตกผลึก ขึ้นต่อไปนำไปกรองสุญญากาศ ล้างด้วย methanol จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วงแดง ปริมาณ 0.035 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 69 นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) (ดูรูปในภาคผนวก ก.2) $\delta = 8.96$ (s, 8H, β -H), $\delta = 8.11$ (d, $J = 7.6$ Hz, 8H, ArH), $\delta = 7.55$ (d, $J = 7.2$ Hz, 8H, ArH), $\delta = 2.67$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 1.62$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 1.25$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 0.89$ (m, 12H, CH_3) และ mass spectrometry (ดูรูปในภาคผนวก ก.9) มวลโมเลกุลที่คำนวณได้เท่ากับ 902.56 จากการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 902.46 (M^+)¹³

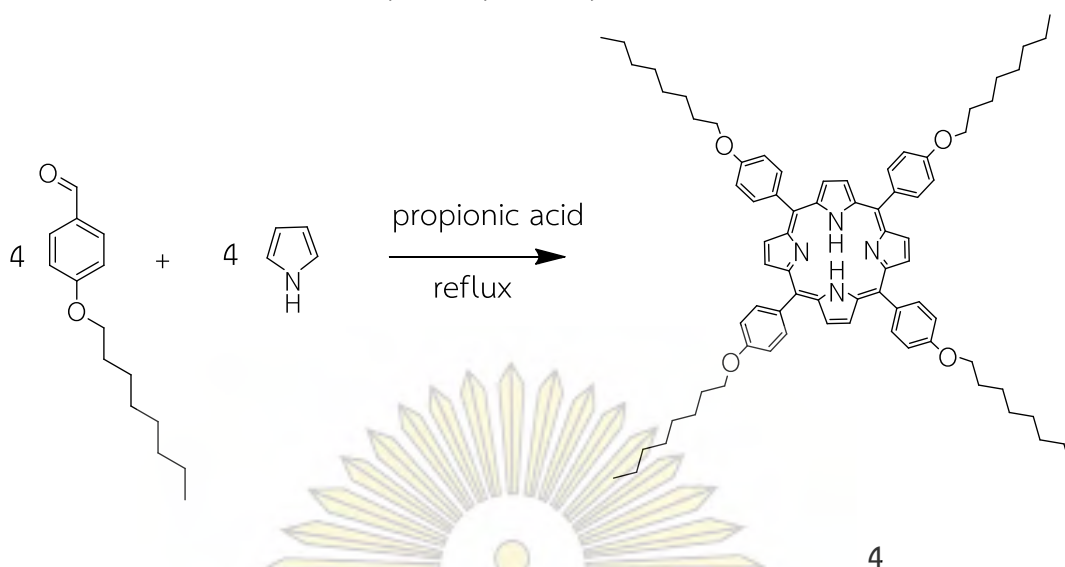
2.3.3 วิธีการสังเคราะห์ Fe-tetrabutylphenylporphyrin ($C_{60}H_{60}N_4FeCl$)



รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์ Fe-tetrabutylphenylporphyrin

ซึ่งสารจากวิธี 2.3.1 (0.03 g, 0.03 mmol) เติม dimethylformamide ปริมาณ 50 mL ผสมในขวดสองคอขนาด 100 mL รีฟลักซ์ จากนั้นเติม $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.03 g, 0.18 mmol) แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ภายในเวลา 30 นาที รีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 7 ชั่วโมง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเขียวเข้ม ตรวจสอบด้วย silica TLC ปิดปฏิบัติการ นำออกมาตั้งให้อุณหภูมิเย็นลง จากนั้นเติม 6M HCl ปริมาณ 20 mL นำไปกรองสูญญากาศ ล้างด้วย 3M HCl ล้างจนกว่าจะไม่มีสีเขียว จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วง ปริมาณ 0.051 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 78 นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (ดูรูปในภาคผนวก ก.3) $\delta = 8.85$ (s, 8H, $\beta\text{-H}$), $\delta = 8.49$ (d, $J = 7.2$, 4H, ArH), $\delta = 8.11$ (d, $J = 5.6$ Hz, 4H, ArH), $\delta = 7.80$ (d, $J = 6$ Hz, 4H, ArH), $\delta = 7.55$ (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, ArH), $\delta = 2.96$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 1.91$ (m, 16H, CH_2), $\delta = 1.09$ (m, 12H, CH_3) และ mass spectrometry (ดูรูปในภาคผนวก ก.10) มวลโมเลกุลที่คำนวณได้เท่ากับ 928.44 จากการวิเคราะห์หามีค่าเท่ากับ 928.06 (M^+)¹⁶

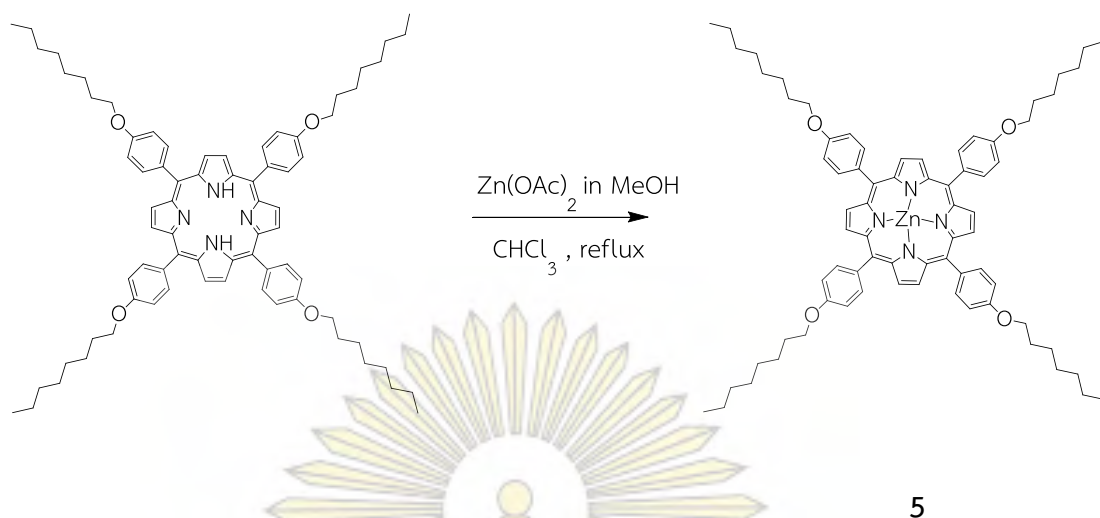
2.3.4 วิธีการสังเคราะห์ tetraoctylphenylporphyrin (C₇₆H₉₄N₄O₄)



รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์ tetraoctylphenylporphyrin

ซึ่ง 4-n-octyloxybenzaldehyde (0.2391 mL, 1 mmol) เติม toluene ปริมาณ 40 mL และ propionic acid ปริมาณ 15 mL ผสมในขวดสองคอขนาด 100 mL รีฟลักซ์ คนเพื่อให้สารผสมกันเป็นเวลา 15 นาที เติม pyrrole (0.0691 mL, 1 mmol) รีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 19 ชั่วโมง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีม่วงเข้ม ตรวจสอบด้วย silica TLC จากนั้นนำมาสกัดด้วยน้ำเกลืออิมตัว 2 ครั้งและน้ำอีก 2 ครั้ง กำจัดน้ำด้วย Na₂SO₄ anhydrous กรองด้วยสำลี นำส่วนที่กรองใส่ขวดกันกลมขนาด 250 mL ไประเหยสารละลายออกจนแห้ง เติม CH₂Cl₂ เล็กน้อยและเติม methanol แล้วนำไปตกผลึก ขึ้นต่อนำไปกรองสูญญากาศ ล้างด้วย methanol จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วง ปริมาณ 0.094 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 33 นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) (ดูรูปในภาคผนวก ก.4) $\delta = 8.86$ (s, 8H, β -H), $\delta = 8.10$ (d, J = 8.8, 8H, ArH), $\delta = 7.27$ (d, J = 9.6 Hz, 8H, ArH), $\delta = 4.25$ (t, J = 6.8 Hz, 8H, O-CH₂), $\delta = 3.95$ (m, 8H, CH₂), $\delta = 1.36$ (m, 40H, CH₂), $\delta = 0.88$ (m, 12H, CH₃), $\delta = -2.75$ (s, 2H, α -H) และ mass spectrometry (ดูรูปในภาคผนวก ก.11) มวลโมเลกุลที่คำนวณได้เท่ากับ 1127.58 จากการวิเคราะห์ มีค่าเท่ากับ 1127.84 (M⁺)¹¹

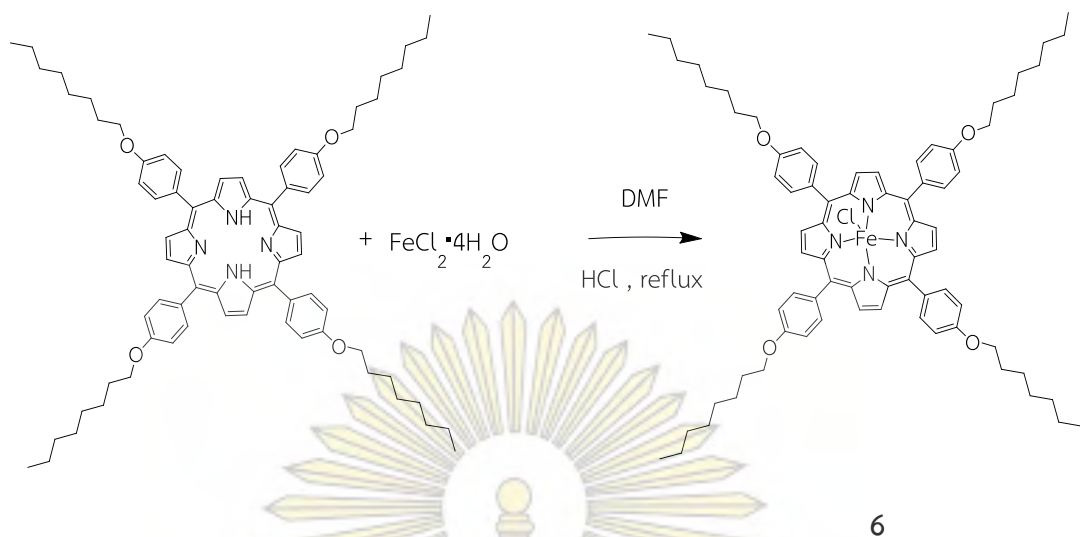
2.3.5 วิธีการสังเคราะห์ Zn-tetraoctylphenylporphyrin ($C_{76}H_{92}N_4O_4Zn$)



รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์ Zn-tetraoctylphenylporphyrin

ซึ่ง $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (1.47 g, 0.67 mmol) ละลายใน methanol ปริมาณ 20 mL ใส่ลงในสารจากวิธี 2.3.1 (0.75 g, 0.067 mmol) ที่ละลายใน chloroform ปริมาณ 40 mL ที่ผสมอยู่ในขวดสองคอขนาด 100 mL รีฟลักซ์เป็นเวลา 10 ชั่วโมง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีม่วงเข้ม ตรวจสอบด้วย silica TLC จากนั้นนำมาสกัดด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว 2 ครั้งและน้ำอีก 2 ครั้ง กำจัดน้ำด้วย Na_2SO_4 anhydrous กรองด้วยสำลี นำส่วนที่กรองใส่ขวดกันกลขนาด 250 mL ไประเหยสารละลายออกจนแห้ง เติม CH_2Cl_2 เล็กน้อยและเติม methanol แล้วนำไปตกผลึก ขึ้นต่อไปนำไปกรองสุญญากาศ ล้างด้วย methanol จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วงแดง ปริมาณ 0.055 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 68 นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) (ดูรูปในภาคผนวก ก.5) $\delta = 8.97$ (s, 8H, β -H), $\delta = 8.11$ (d, $J = 7.6$ Hz, 8H, ArH), $\delta = 7.27$ (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), $\delta = 4.26$ (t, $J = 6.8$ Hz, 8H, O- CH_2), $\delta = 3.96$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 1.37$ (m, 40H, CH_2), $\delta = 0.94$ (m, 12H, CH_3) และ mass spectrometry (ดูรูปในภาคผนวก ก.12) มวลโมเลกุลที่คำนวณได้เท่ากับ 1190.98 จากการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 1192.83 (M^+)¹³

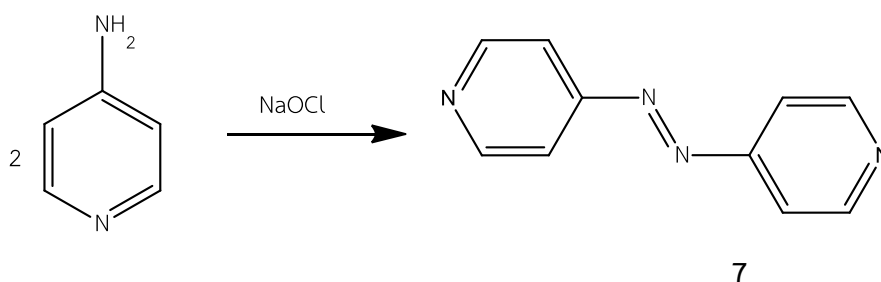
2.3.6 วิธีสังเคราะห์ Fe-tetraoctylphenylporphyrin ($C_{76}H_{92}N_4O_4FeCl$)



รูปที่ 2.6 การสังเคราะห์ Fe-tetraoctylphenylporphyrin

ซึ่งสารจากวิธี 2.3.1 (0.06 g, 0.05 mmol) เติม dimethylformamide ปริมาณ 50 mL ผสมในขวดสองคอขนาด 100 mL รีฟลักซ์ จากนั้นเติม $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.05 g, 0.3 mmol) แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ภายในเวลา 30 นาที รีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 7 ชั่วโมง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเขียวเข้ม ตรวจสอบด้วย silica TLC ปิดปฏิกิริยา นำออกมาตั้งให้อุณหภูมิเย็นลง จากนั้นเติม 6M HCl ปริมาณ 20 mL นำไปกรองสูญญากาศ ล้างด้วย 3M HCl ล้างจนกว่าจะไม่มีสีเขียว จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วง ปริมาณ 0.077 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 63 นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) (ดูรูปในภาคผนวก ก.6) $\delta = 8.86$ (s, 8H, β -H), $\delta = 8.49$ (d, $J = 7.6$ Hz, 8H, ArH), $\delta = 7.50$ (d, $J = 6.8$ Hz, 8H, ArH), $\delta = 4.25$ (t, $J = 6.4$ Hz, 8H, O- CH_2), $\delta = 4.03$ (m, 8H, CH_2), $\delta = 1.37$ (m, 40H, CH_2), $\delta = 0.94$ (m, 12H, CH_3) และ mass spectrometry (ดูรูปในภาคผนวก ก.13) มวลโมเลกุลที่คำนวณได้เท่ากับ 1216.87 จากการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 1215.44 (M^+)¹⁶

2.3.7 วิธีารสังเคราะห์ 4, 4'-Azopyridine



รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์ 4,4'-Azopyridine

ชั่ง 4-aminopyridine (0.5 g, 5 mmol) ละลายในน้ำปริมาณ 10 mL เตรียม NaOCl ปริมาณ 30 mL ใส่ในขวดสองคอขนาด 100 mL ต่อกับ addition funnel นำ 4-aminopyridine ที่ละลายน้ำไปทำให้เย็น เติมลงใน addition funnel ค่อยๆ เปิด addition funnel ให้สารไหลลงช้าๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 0 °c และคนไปด้วยจะเกิดเป็นตะกอนสีส้ม หลังจากนั้นนำมาสกัดด้วย diethyl ether 2 ครั้ง เก็บชั้น diethyl ether นำไปกำจัดน้ำด้วย Na₂SO₄ anhydrous ใส่ขวดกั่นกลมขนาด 250 mL ไประเหยสารละลายออกจนแห้ง ตรวจสอบด้วย alumina TLC โดยใช้ solvent เป็น acetone: hexane (1:10) นำไปตกผลึกอีกครั้งโดยใช้น้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีส้ม ปริมาณ 0.149 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 32 นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) (ดูรูปในภาคผนวก ก.7) $\delta = 7.8$ (d, J = 8 Hz, 4H, ArH), $\delta = 8.7$ (d, J = 8 Hz, 4H, ArH)⁸



2.3.8 วิธี titrate Fe-tetrabutylphenylporphyrin, Fe-tetraoctylphenyl porphyrin, Zn-tetrabutylphenylporphyrin, Zn-tetraoctylphenylporphyrin กับ 4,4'-Azopyridine

เตรียม stock solution ของ Fe-tetrabutylphenylporphyrin และ 4,4'-Azopyridine ความเข้มข้น 1×10^{-3} M จากนั้นเจือจางสารละลาย Fe-tetrabutylphenylporphyrin ให้มีความเข้มข้น 5×10^{-6} M ใช้ปริมาณ 2 mL และเตรียม 4,4'-Azopyridine ความเข้มข้น 2×10^{-5} M ปิเปตและเติมไปในสารละลาย Fe-tetrabutylphenylporphyrin เริ่มจากปริมาณ 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 1.00 mL ตามลำดับ วัด Absorbance ทุกครั้ง (ดูรูปในภาคผนวก ก.14) และ Fe-tetraoctylphenylporphyrin (ดูรูปในภาคผนวก ก.15) กับ Zn-tetrabutylphenylporphyrin (ดูรูปในภาคผนวก ก.16) ทำในลักษณะเดียวกัน

ส่วน Zn-tetraoctylphenylporphyrin เตรียมความเข้มข้น 1×10^{-6} M ใช้ปริมาณ 2 mL และเตรียม 4,4'-Azopyridine ความเข้มข้น 2×10^{-5} M ปิเปตและเติมไปในสารละลาย Zn-tetraoctylphenylporphyrin เริ่มจากปริมาณ 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20 mL ตามลำดับ วัด absorbance ทุกครั้ง (ดูรูปในภาคผนวก ก.17) (ที่ใช้ปริมาณน้อยกว่าเนื่องมาจากมีสีเข้มเกินไป)

2.3.9 วิธี titrate 4,4'-Azopyridine กับ Fe-tetrabutylphenyl porphyrin และ Fe-tetraoctylphenylporphyrin

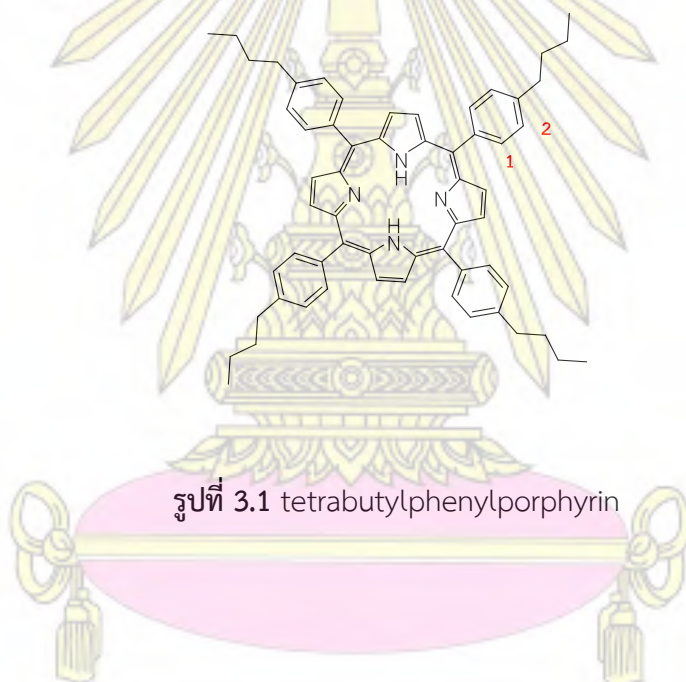
เตรียม stock solution ของ Fe-tetrabutylphenylporphyrin และ 4,4'-Azopyridine ความเข้มข้น 1×10^{-3} M จากนั้นเจือจางสารละลาย 4,4'-Azopyridine ความเข้มข้น 1×10^{-5} M ใช้ปริมาณ 2 mL และเตรียมสารละลาย Fe-tetrabutylphenylporphyrin ให้มีความเข้มข้น 1×10^{-4} M ปิเปตและเติมไปในสารละลาย 4,4'-Azopyridine เริ่มจากปริมาณ 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20 mL ตามลำดับ วัด absorbance ทุกครั้ง (ดูรูปในภาคผนวก ก.18) และ Fe-tetraoctylphenylporphyrin (ดูรูปในภาคผนวก ก.19) ทำในลักษณะเดียวกัน

บทที่ 3

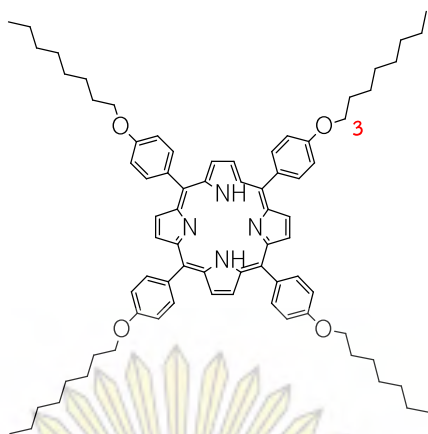
วิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ tetrabutylphenylporphyrin และ tetraoctylphenylporphyrin

สามารถสังเคราะห์ tetrabutylphenylporphyrin ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง 4-butylbenzaldehyde กับ pyrrole พบว่าได้ผลึกสีม่วงเข้มและได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 35 จากนั้นสังเคราะห์ tetraoctylphenylporphyrin ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง 4-n-octyloxy benzaldehyde กับ pyrrole พบว่าได้ผลึกสีม่วงเข้มและได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 33 สาเหตุที่ทำให้ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่น้อยเนื่องมาจากอาจเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นจำนวนมาก และผลจากความเกะกะของหมู่แทนที่ ซึ่งดูได้จากร้อยละของผลิตภัณฑ์ของ tetraoctylphenyl porphyrin ที่ได้ต่ำกว่า tetrabutylphenylporphyrin เนื่องมาจากมีหมู่แทนที่ที่ยาวกว่าซึ่งอาจเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากกว่า



รูปที่ 3.1 tetrabutylphenylporphyrin

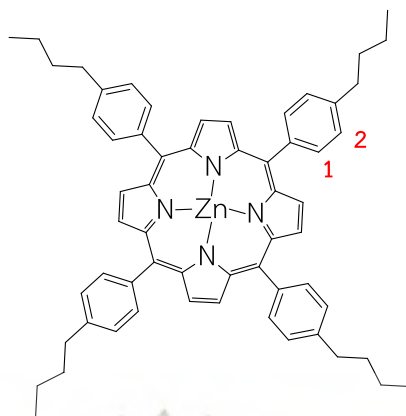


รูปที่ 3.2 tetraoctylphenylporphyrin

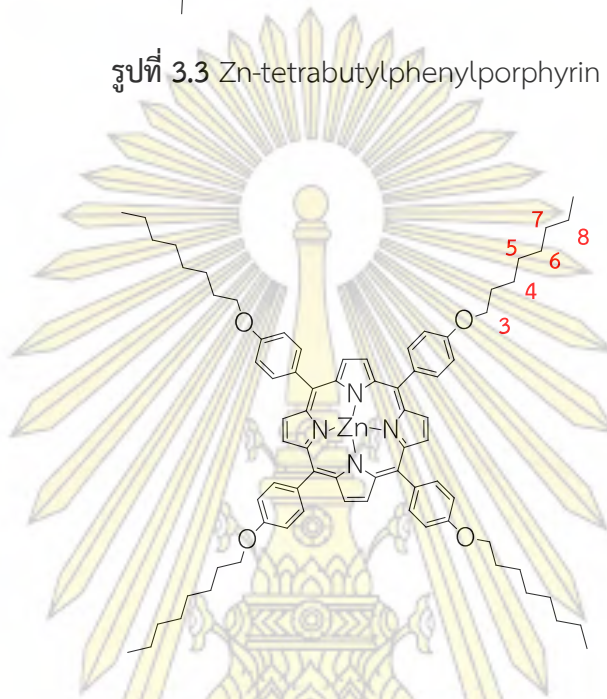
เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค¹H-NMR จะพบสัญญาณ singlet ที่ -2.75 ของโปรตอนที่ตำแหน่ง α ของวงพอร์ไฟรินทั้งสองตัว ส่วน tetrabutylphenylporphyrin พบสัญญาณ doublet ที่ 8.11 ($J = 8$ Hz) และสัญญาณ doublet ที่ 7.55 ($J = 8$ Hz) เป็นของโปรตอนของวงอะโรมาติกที่ต่อกับวงพอร์ไฟริน (ตำแหน่ง 1,2) ส่วน tetraoctylphenylporphyrin จะพบสัญญาณ triplet ที่ 4.25 ($J = 6.8$ Hz) เป็นของโปรตอนที่ต่อกับออกซิเจนด้วย (ตำแหน่ง 3)

3.2 การสังเคราะห์ Zn-tetrabutylphenylporphyrin และ Zn-tetraoctylphenylporphyrin

สามารถสังเคราะห์ Zn-tetrabutylphenylporphyrin ได้จากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง $Zn(OAc)_2$ กับ tetrabutylphenylporphyrin พบว่าได้ผลึกสีม่วงแดงและได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 69 และสังเคราะห์ Zn-tetraoctylphenylporphyrin จากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง $Zn(OAc)_2$ กับ tetraoctylphenylporphyrin พบว่าได้ผลึกสีม่วงแดงและได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 68 ซึ่งได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูง



รูปที่ 3.3 Zn-tetrabutylphenylporphyrin

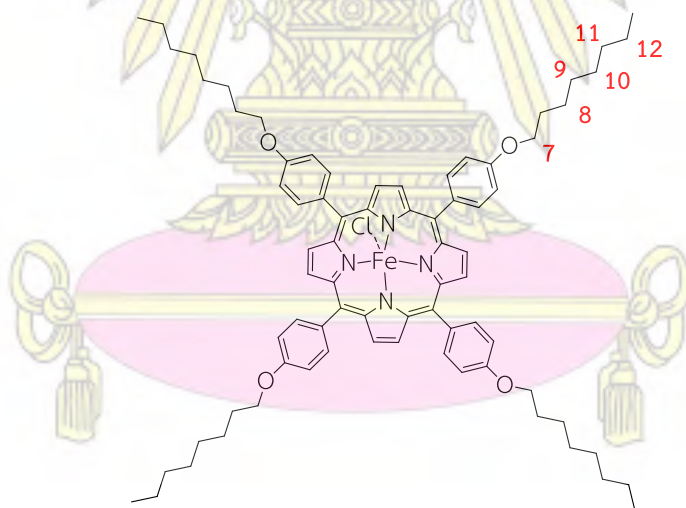
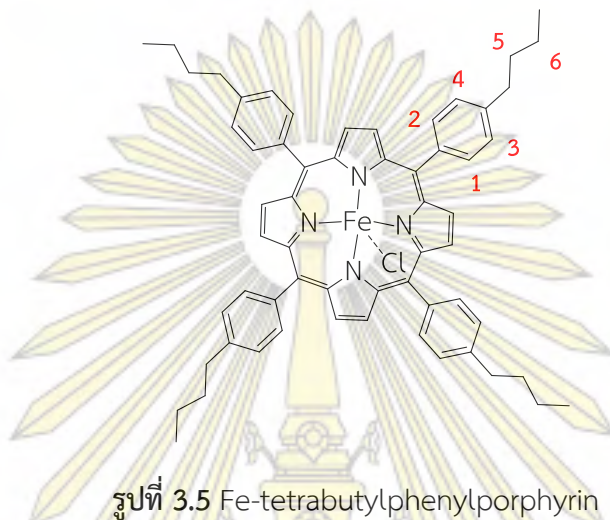


รูปที่ 3.4 Zn-tetraoctylphenylporphyrin

เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะไม่พบสัญญาณ singlet ที่ 2.75 ของโปรตอนตำแหน่ง α ของวงพอร์ไฟรินทั้งสองตัวเป็นการยืนยันได้ว่า Zn ได้เข้าไปจับที่กลางวงพอร์ไฟริน โปรตอนที่จับกับไนโตรเจนจึงหายไป และ Zn-tetrabutylphenyl porphyrin พบสัญญาณ doublet ที่ 8.11 ($J = 7.6 \text{ Hz}$) และ doublet ที่ 7.55 ($J = 7.2 \text{ Hz}$) เป็นของโปรตอนของวงอะโรมาติกที่ต่อกับวงพอร์ไฟริน (ตำแหน่ง 1,2) ส่วน Zn-tetraoctylphenyl porphyrin จะพบสัญญาณ triplet ที่ 4.26 ($J = 6.8 \text{ Hz}$) เป็นของโปรตอนที่ต่อกับออกซิเจน (ตำแหน่ง 3) และพบสัญญาณ multiplet ที่ 1.37 ของโปรตอนบริเวณ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$ (ตำแหน่ง 4, 5, 6, 7, 8) จะขึ้นสัญญาณรวมกัน

3.3 การสังเคราะห์ Fe-tetrabutylphenylporphyrin และ Fe-tetraoctylphenylporphyrin

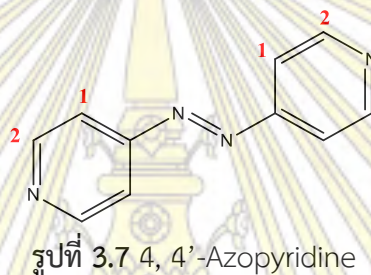
สามารถสังเคราะห์ Fe-tetrabutylphenylporphyrin ได้จากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง FeCl_2 กับ tetrabutylphenylporphyrin พบว่าได้ผลึกสีม่วงและได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 78 และสังเคราะห์ Fe-tetraoctylphenylporphyrin ได้จากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง FeCl_2 กับ tetraoctylphenylporphyrin พบว่าได้ผลึกสีม่วงและได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 63



เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะไม่พบสัญญาณ singlet ที่ -2.75 ของโปรตอนที่ตำแหน่ง α ของวงพอร์ไฟรินทั้ง 2 ตัวเป็นการยืนยันได้ว่า Fe ได้เข้าไปจับที่กลางวงพอร์ไฟริน โปรตอนที่จับกับไนโตรเจนจึงหายไป tetrabutylphenylporphyrin นั้น จะพบสัญญาณ doublet 4 สัญญาณ ที่ 8.49 ($J = 7.2$ Hz), 8.11 ($J = 5.6$ Hz), 7.80 ($J = 6$ Hz) และ 7.55 ($J = 8.4$ Hz) เป็นของโปรตอนแต่ละตัวของวงอะโรมาติกที่ต่อกับวงพอร์ไฟริน (ตำแหน่ง 1, 2, 3, 4) และมีน้ำมาปนด้วยขึ้นสัญญาณที่ 1.25 จึงซ้อนทับรวมกันไปกับสัญญาณของโปรตอนบริเวณ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (ตำแหน่ง 5, 6) ด้วย ในส่วนของ tetraoctylphenylporphyrin จะพบสัญญาณ triplet ที่ 4.25 เป็นของโปรตอนที่ต่อกับออกซิเจน (ตำแหน่ง 7) และพบสัญญาณ multiplet ที่ 1.37 ของโปรตอนบริเวณ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$ (ตำแหน่ง 8, 9, 10, 11, 12) จะขึ้นสัญญาณรวมกัน

3.4 การสังเคราะห์ 4,4'-Azopyridine

สามารถสังเคราะห์ 4,4'-Azopyridine ได้จากการปฏิกิริยาการ coupling ของ 4-aminopyridine ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีส้ม โดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 32



3.5 การ titration ระหว่าง Fe-tetrabutylphenylporphyrin, Fe-tetraoctylphenylporphyrin, Zn-tetrabutylphenylporphyrin และ Zn-tetraoctylphenylporphyrin กับ 4,4'-Azopyridine

การทำ titration โดยการให้สารละลาย Fe-tetrabutylphenylporphyrin, Fe-tetraoctylphenylporphyrin, Zn-tetrabutylphenylporphyrin และ Zn-tetraoctylphenylporphyrin มีปริมาณคงที่ และเติม 4,4'-Azopyridine ลงไปเพิ่มเรื่อยๆ และวัด Absorbance เพื่อดูการเปลี่ยนแปลง พบว่า Fe-tetrabutylphenylporphyrin, Fe-tetraoctylphenylporphyrin, Zn-tetrabutylphenylporphyrin และ Zn-tetraoctylphenylporphyrin จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 420 nm และ 4,4'-Azopyridine มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 280 nm ไม่พบฟิสิกใหม่เกิดขึ้นที่แสดงถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารทั้ง 2 ชนิด

3.6 วิธี titration ระหว่าง 4,4'-Azopyridine กับ Fe-tetrabutylphenylporphyrin, Fe-tetraoctylphenylporphyrin

การทำ titration โดยการให้ 4,4'-Azopyridine มีปริมาณคงที่ และเติม Fe-tetrabutylphenylporphyrin และ Fe-tetraoctylphenylporphyrin ลงไปเพิ่มเรื่อยๆ และวัด Absorbance เพื่อดูการเปลี่ยนแปลง พบว่า Fe-tetrabutylphenylporphyrin และ Fe-tetraoctylphenylporphyrin จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 420 nm และ 4,4'-Azopyridine มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 280 nm เมื่อเพิ่มปริมาณของ Fe-tetrabutylphenylporphyrin และ Fe-tetraoctylphenylporphyrin พบว่า ค่า intensity ของ 4,4'-Azopyridine ก็เพิ่มสูงขึ้นไปด้วย แต่เป็นผลเนื่องมาจาก Fe-tetrabutylphenyl porphyrin และ Fe-tetraoctylphenylporphyrin ก็สามารถดูดกลืนแสงในช่วงนี้ได้เหมือนกัน อีกทั้งไม่พบพิกใหม่เกิดขึ้นที่แสดงถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารทั้ง 2 ชนิด



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาครั้งนี้สามารถสังเคราะห์ tetrabutylphenylporphyrin ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง 4-butylbenzaldehyde กับ pyrrole ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วงเข้ม โดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 35 และสามารถสังเคราะห์ tetraoctylphenylporphyrin ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง 4-n-octyloxy benzaldehyde กับ pyrrole ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วงเข้ม โดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 33

สามารถสังเคราะห์ Zn-tetrabutylphenylporphyrin ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วงแดง โดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 69 และสามารถสังเคราะห์ Zn-tetraoctylphenylporphyrin ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วงแดง โดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 68

สามารถสังเคราะห์ Fe-tetrabutylphenylporphyrin ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วง โดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 78 และสามารถสังเคราะห์ Fe-tetraoctylphenylporphyrin ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วง โดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 63

สามารถสังเคราะห์ 4,4'-Azopyridine ได้จากการปฏิกิริยาการ coupling ของ 4-aminopyridine ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีส้ม โดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 32

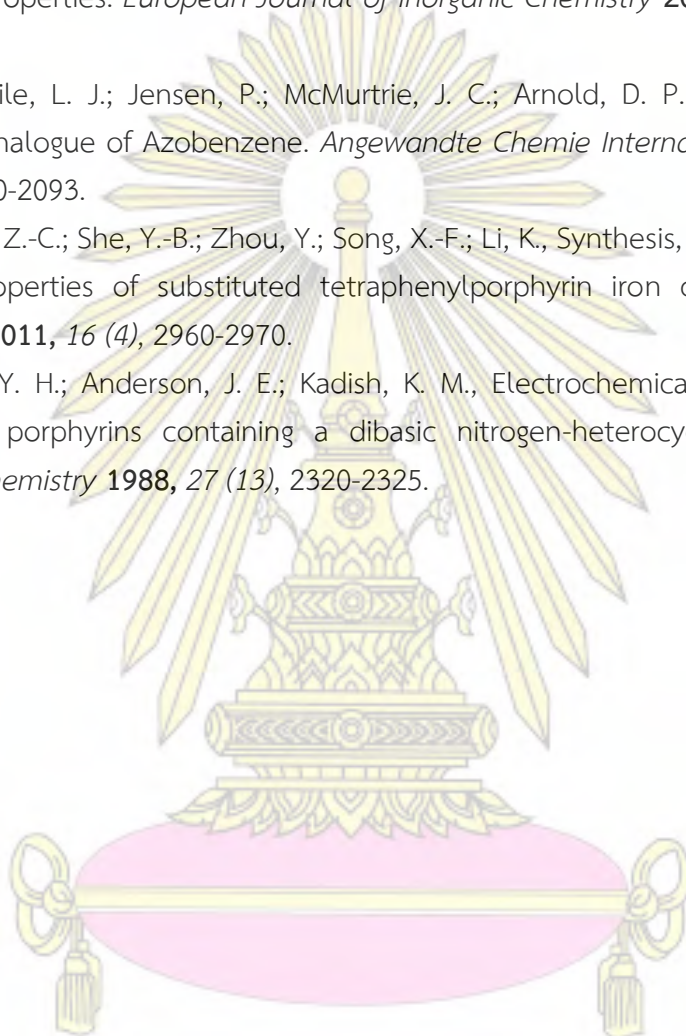
เมื่อนำ 4,4'-Azopyridine กับ Fe-tetrabutylphenylporphyrin, Fe-tetraoctylphenylporphyrin, Zn-tetrabutylphenylporphyrin และ Zn-tetraoctylphenylporphyrin มาทำการ titration และวัด Absorbance เพื่อดูการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน พบว่า การศึกษาไม่สามารถยืนยันการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้



บรรณานุกรม

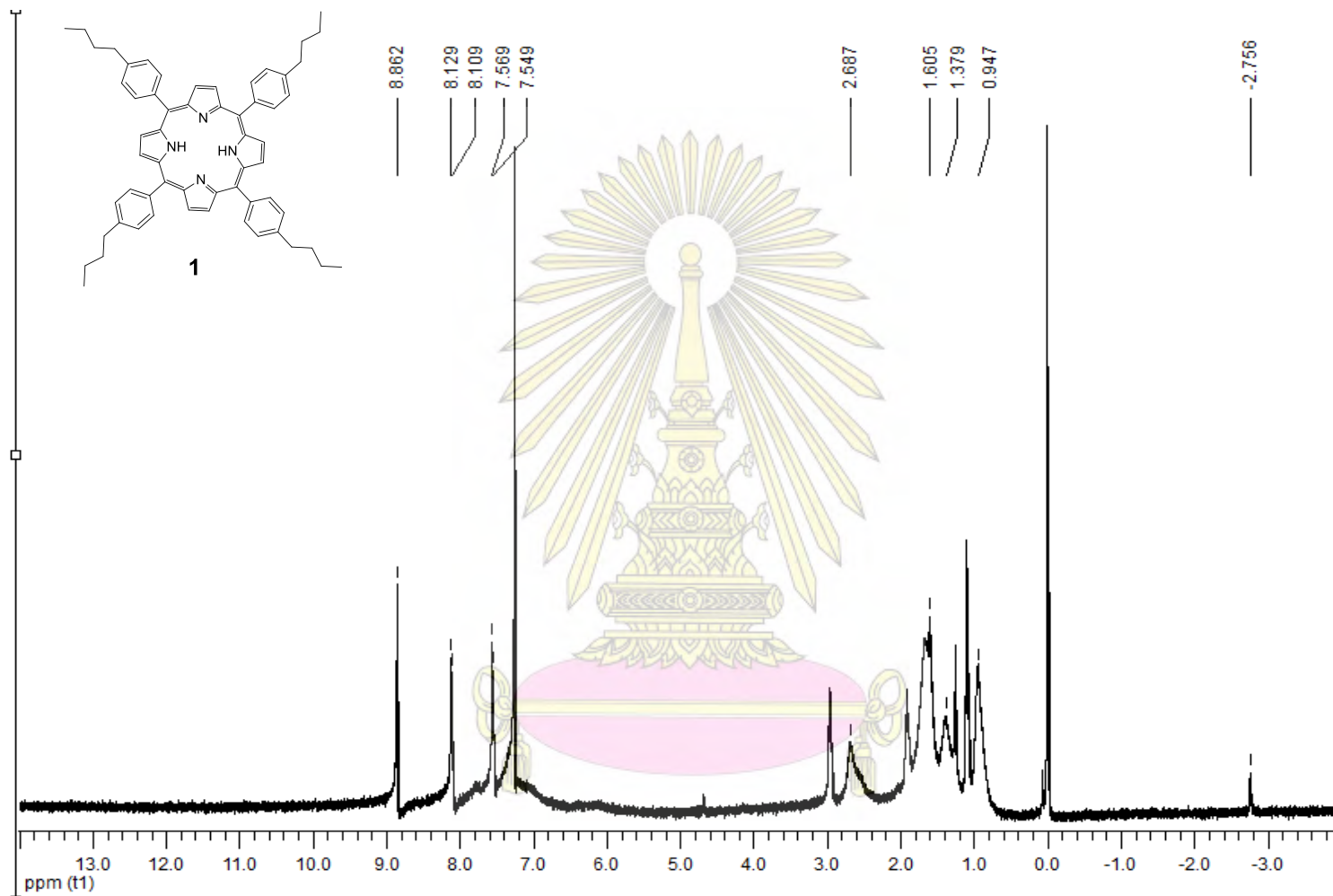
1. Cheng, C.; Li, D., Solvated Graphenes: An Emerging Class of Functional Soft Materials. *Advanced Materials* **2013**, *25* (1), 13-30.
2. Li, Y.; Thouas, G. A.; Chen, Q.-Z., Biodegradable soft elastomers: synthesis/properties of materials and fabrication of scaffolds. *RSC Advances* **2012**, *2* (22), 8229-8242.
3. Ma, X.; Tian, H., Stimuli-Responsive Supramolecular Polymers in Aqueous Solution. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47* (7), 1971-1981.
4. Soldatov, D. V., Soft Supramolecular Materials. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry* **2004**, *48* (1), 3-9.
5. Bianchi, A.; Delgado-Pinar, E.; García-España, E.; Giorgi, C.; Pina, F., Highlights of metal ion-based photochemical switches. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *260*, 156-215.
6. Chen, Y.; Li, A.; Huang, Z.-H.; Wang, L.-N.; Kang, F., Porphyrin-Based Nanostructures for Photocatalytic Applications. *Nanomaterials* **2016**, *6* (3), 51.
7. Dahmane, S.; Lasia, A.; Zhao, Y., Thermal, Optical and Electrochemical Properties of Side-Chain Azopyridine Polymers Complexed with Metalloporphyrins. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207* (16), 1485-1491.
8. Launay, J. P.; Tourrel-Pagis, M.; Lipskier, J. F.; Marvaud, V.; Joachim, C., Control of intramolecular electron transfer by a chemical reaction. The 4,4'-azopyridine/1,2-bis(4-pyridyl)hydrazine system. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30* (5), 1033-1038.
9. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M., Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52* (5), 827-836.
10. Suzuki, T.; Moriya, T.; Endo, R.; Iwasaki, N., A photo-responsive polymeric azopyridine ligand with metal-complexation sensitivity: application to coordination equilibrium studies on the polymer complexes of a cobalt (II) Schiff base. *Polymer Chemistry* **2017**.
11. Osati, S.; Safari, N.; Jamaat, P. R., Synthesis and characterization of three covalently linked porphyrin-phthalocyanine pentamers with nucleophilic substitution. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363* (10), 2180-2184.

12. Zhao, X.; Yuan, L.; Zhang, Z.-q.; Wang, Y.-s.; Yu, Q.; Li, J., Synthetic Methodology for the Fabrication of Porous Porphyrin Materials with Metal–Organic–Polymer Aerogels. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (11), 5287-5296.
13. Loewe, R. S.; Tomizaki, K.; Lindsey, J. S., Synthesis of perylene-porphyrin building blocks and polymers thereof for the production of light-harvesting arrays. Google Patents: 2005.
14. Bhyrappa, P.; Sarangi, U. K.; Velkannan, V.; Ramkumar, V., β -Tetrasubstituted meso-Tetra(4'-n-butylphenyl)porphyrins and Their Metal Complexes: Synthesis and Structural Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014* (33), 5760-5770.
15. Esdaile, L. J.; Jensen, P.; McMurtrie, J. C.; Arnold, D. P., Azoporphyrin: The Porphyrin Analogue of Azobenzene. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (12), 2090-2093.
16. Sun, Z.-C.; She, Y.-B.; Zhou, Y.; Song, X.-F.; Li, K., Synthesis, characterization and spectral properties of substituted tetraphenylporphyrin iron chloride complexes. *Molecules* **2011**, *16* (4), 2960-2970.
17. Liu, Y. H.; Anderson, J. E.; Kadish, K. M., Electrochemical studies of dimeric rhodium(III) porphyrins containing a dibasic nitrogen-heterocyclic bridging ligand. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27* (13), 2320-2325.

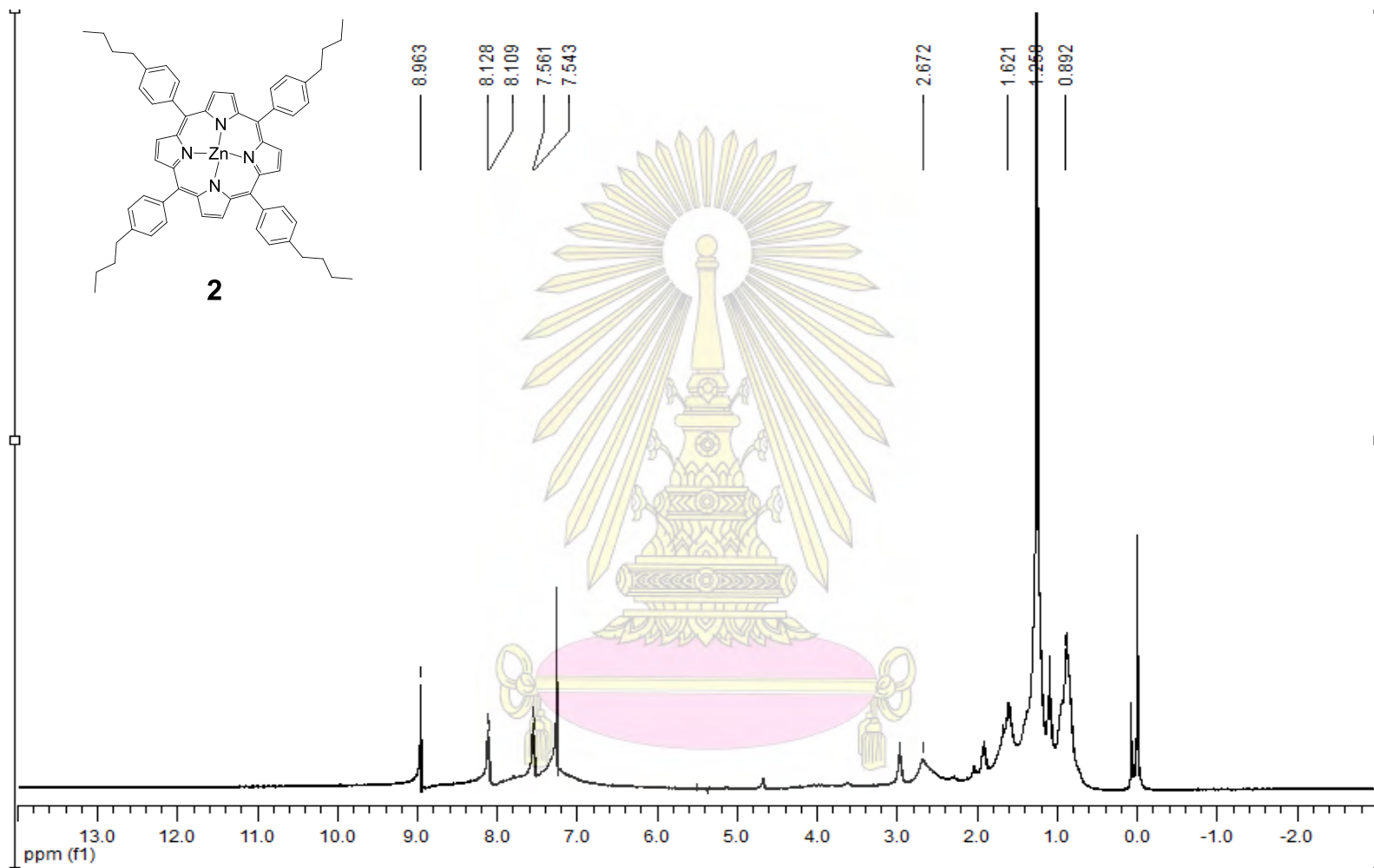




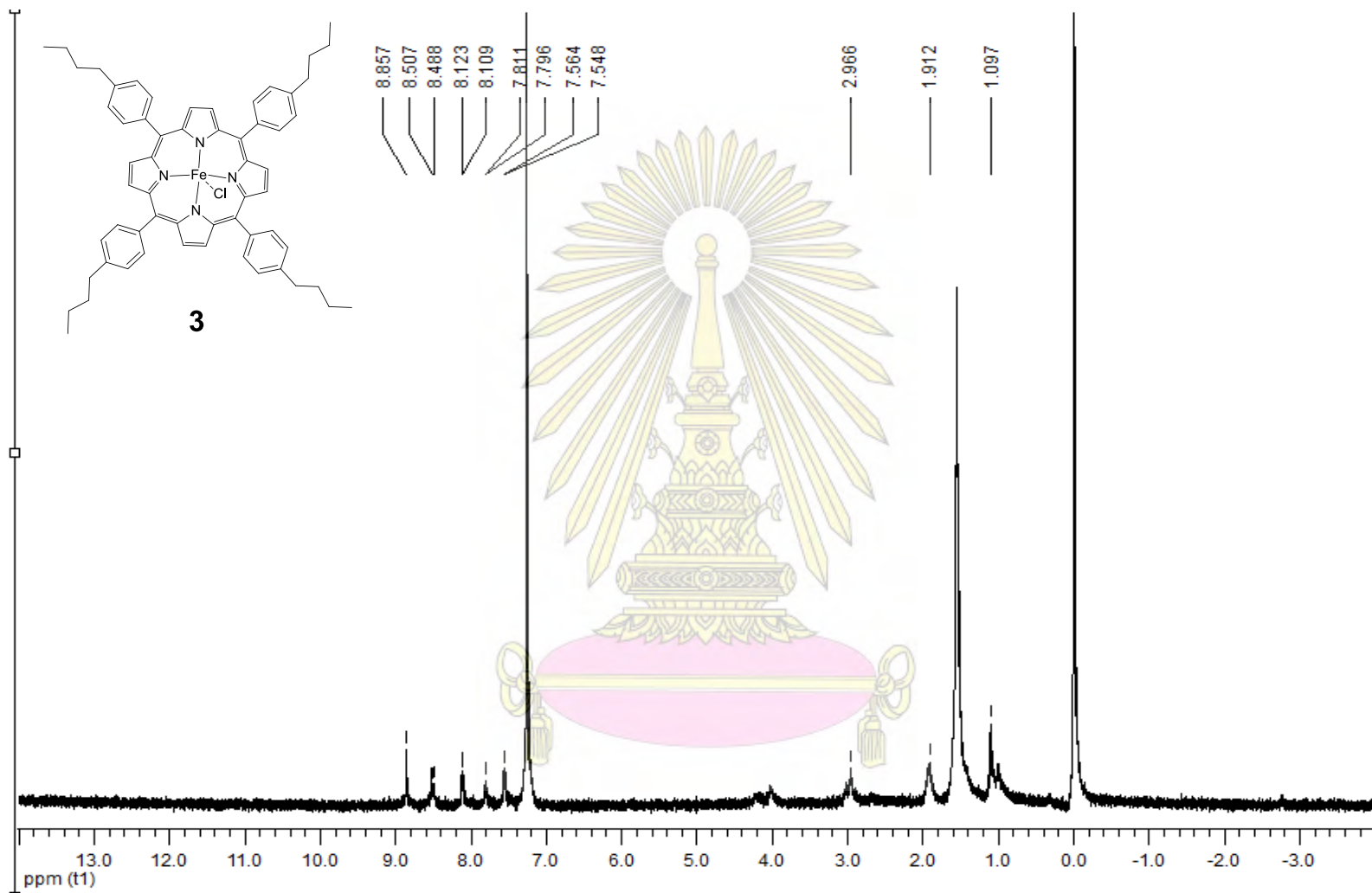
ภาคผนวก



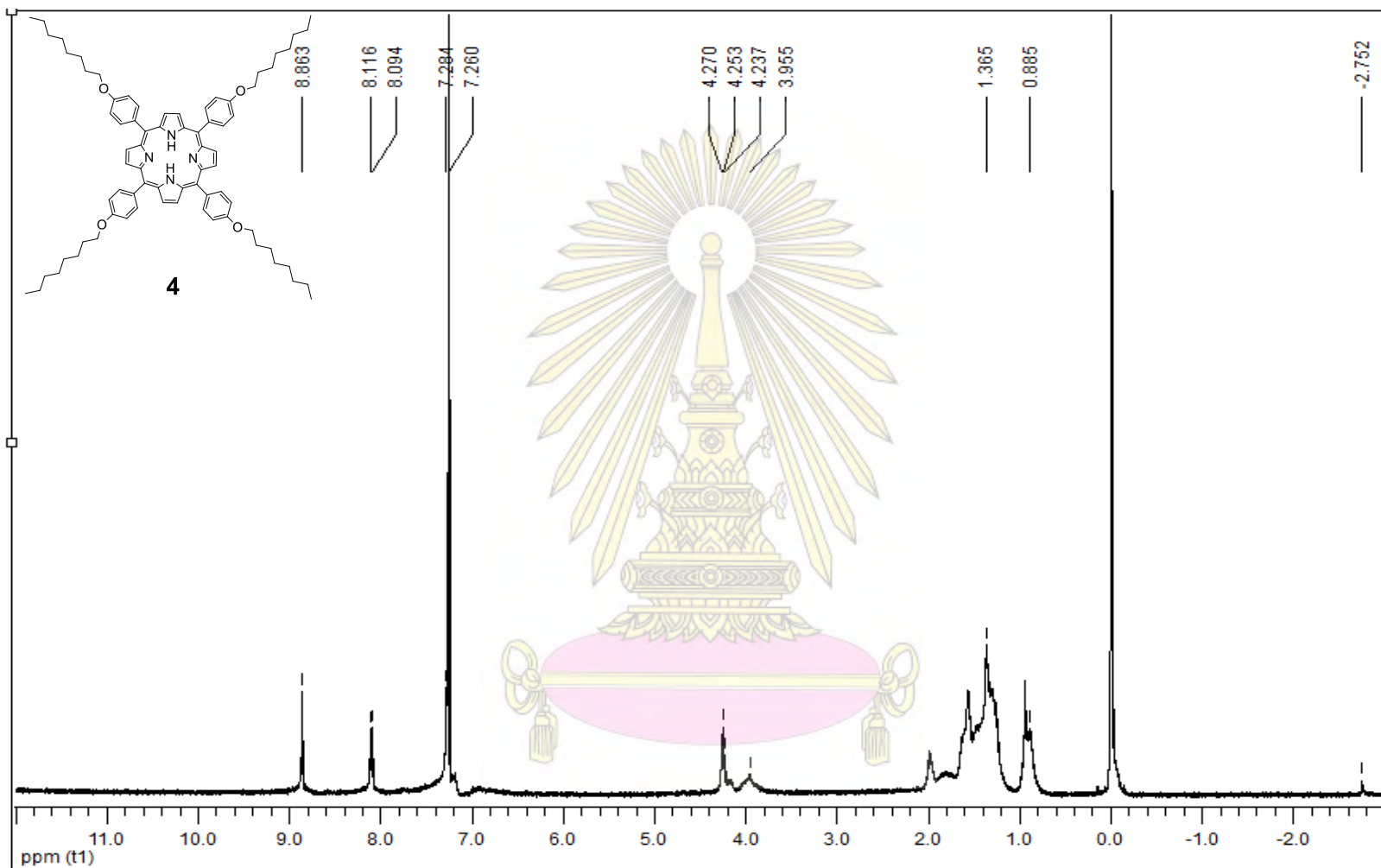
รูปที่ ก.1 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ของ tetrabutylphenylporphyrin (1)



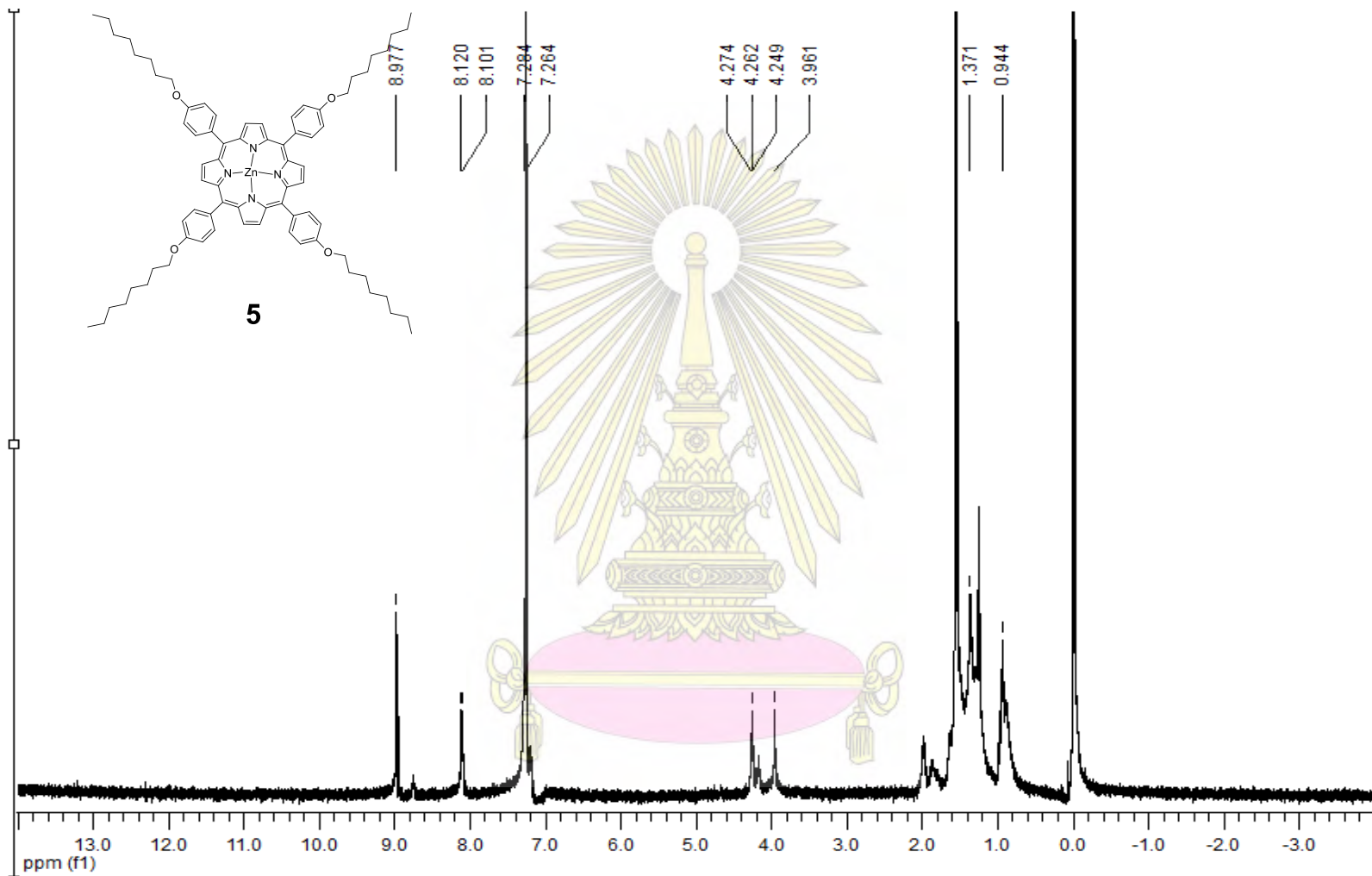
รูปที่ ก.2 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ของ Zn-tetrabutylphenylporphyrin (2)



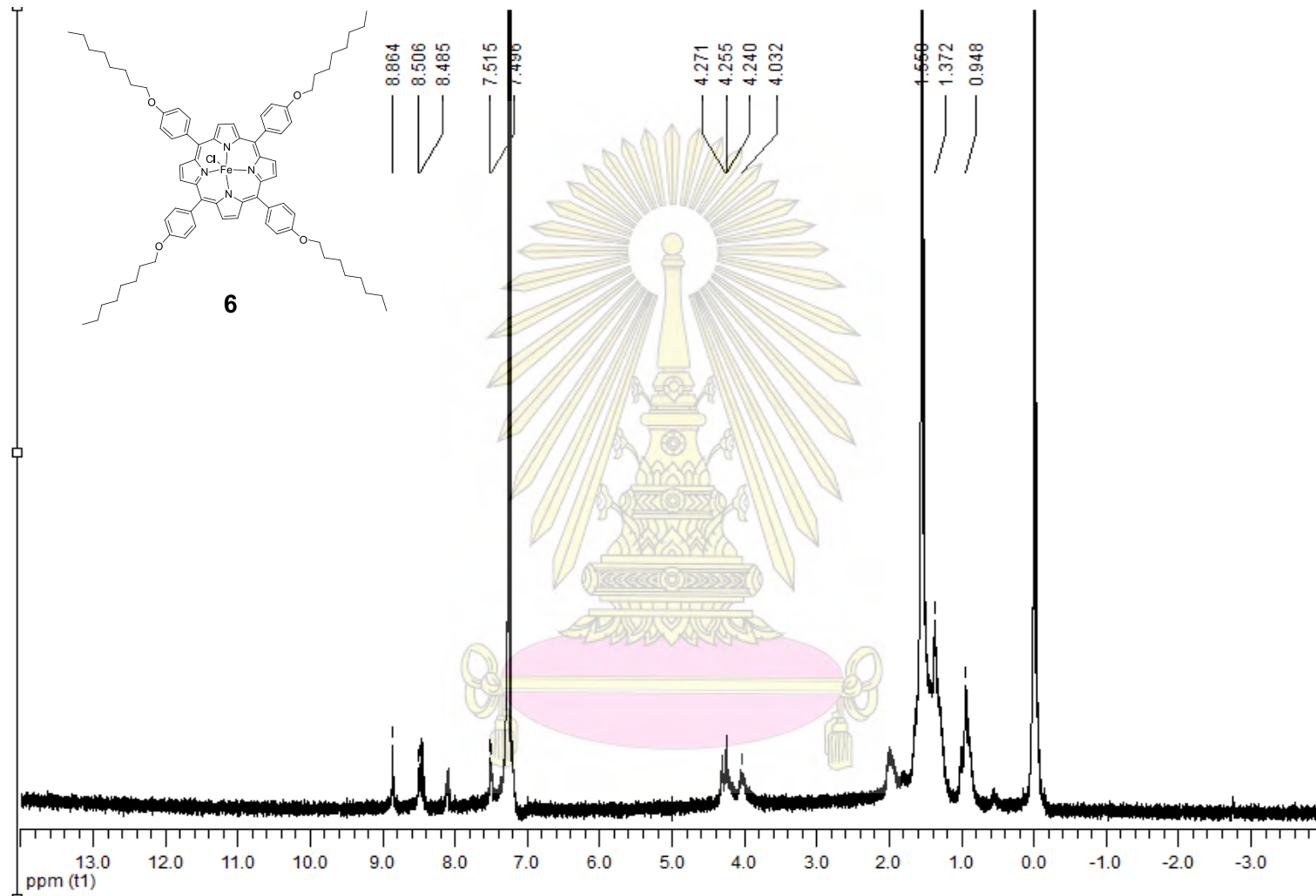
รูปที่ ๓.3 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ของ Fe-tetrabutylphenylporphyrin (3)



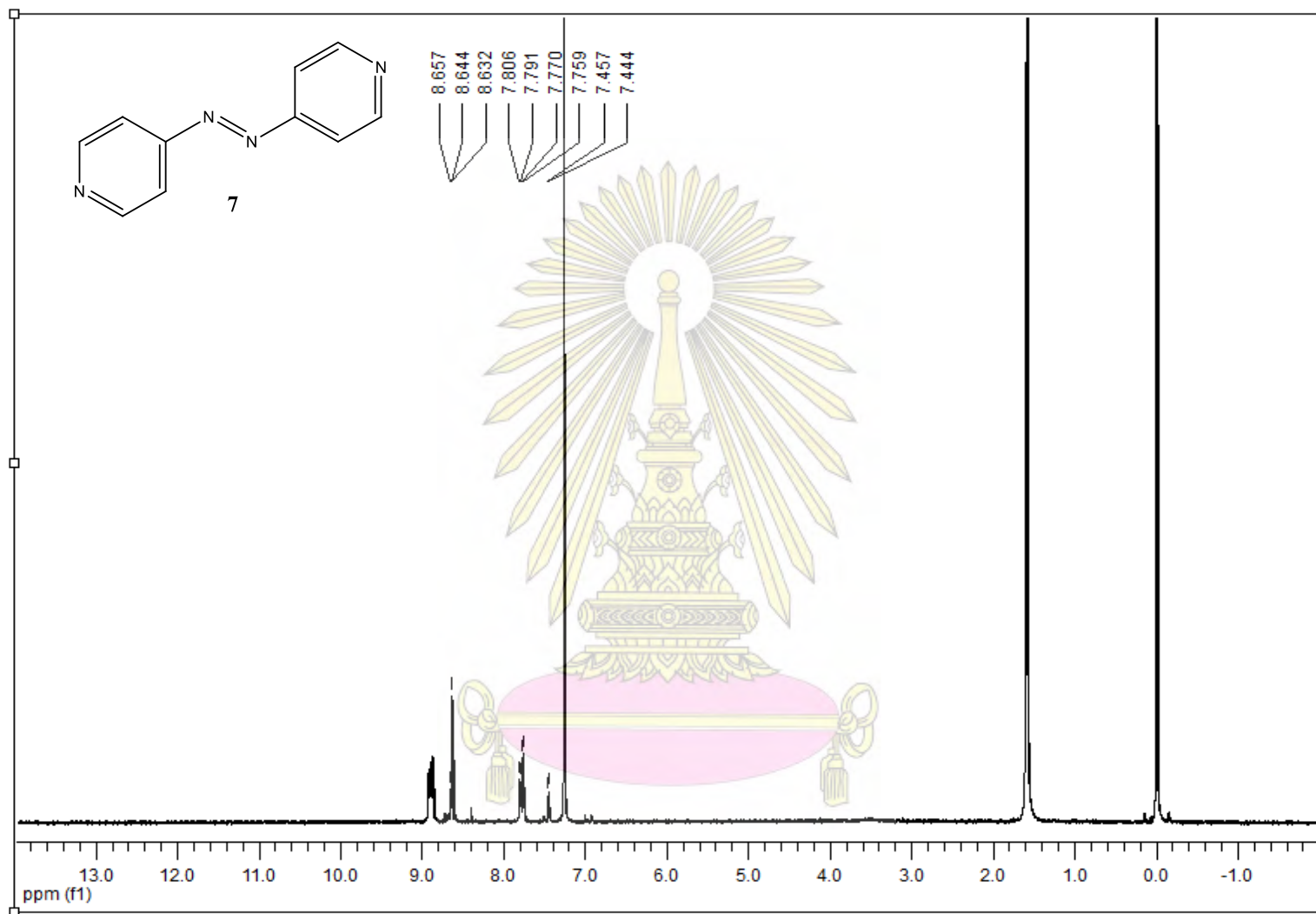
รูปที่ ก.4 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ของ tetraoctylphenylporphyrin (4)



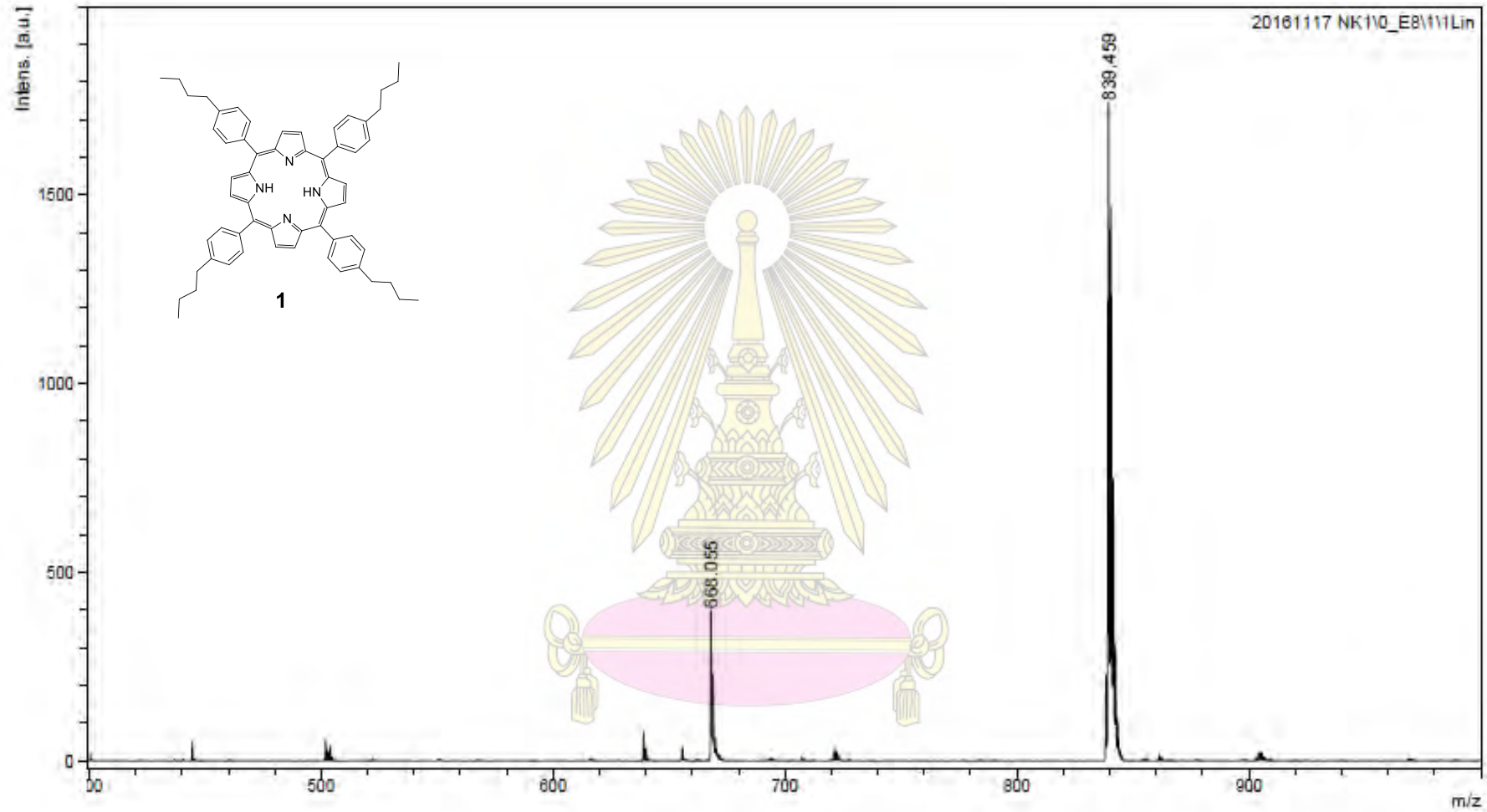
รูปที่ ก.5 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ของ Zn-tetraoctylphenylporphyrin (5)



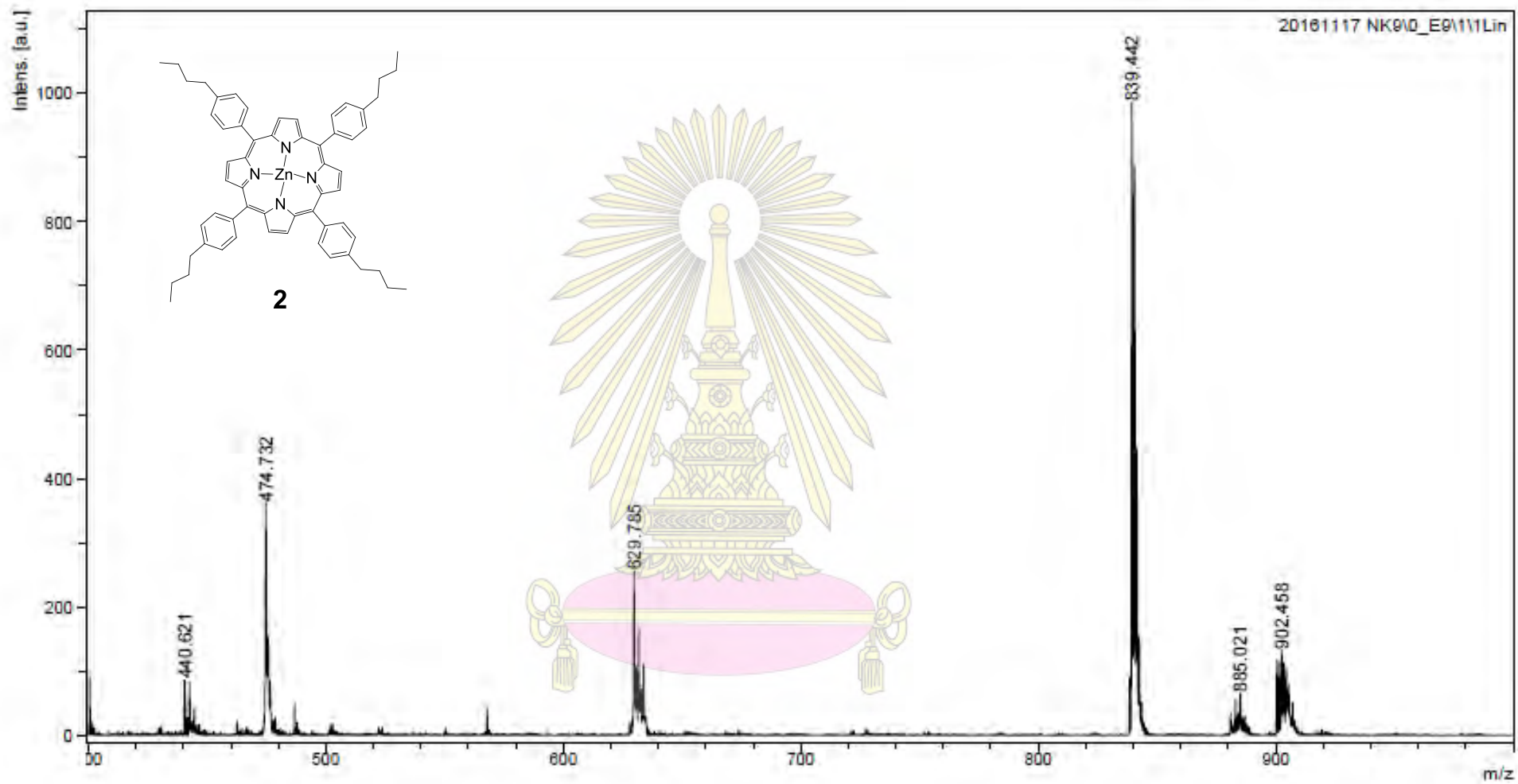
รูปที่ ก.6 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ของ Fe-tetraoctylphenylporphyrin (6)



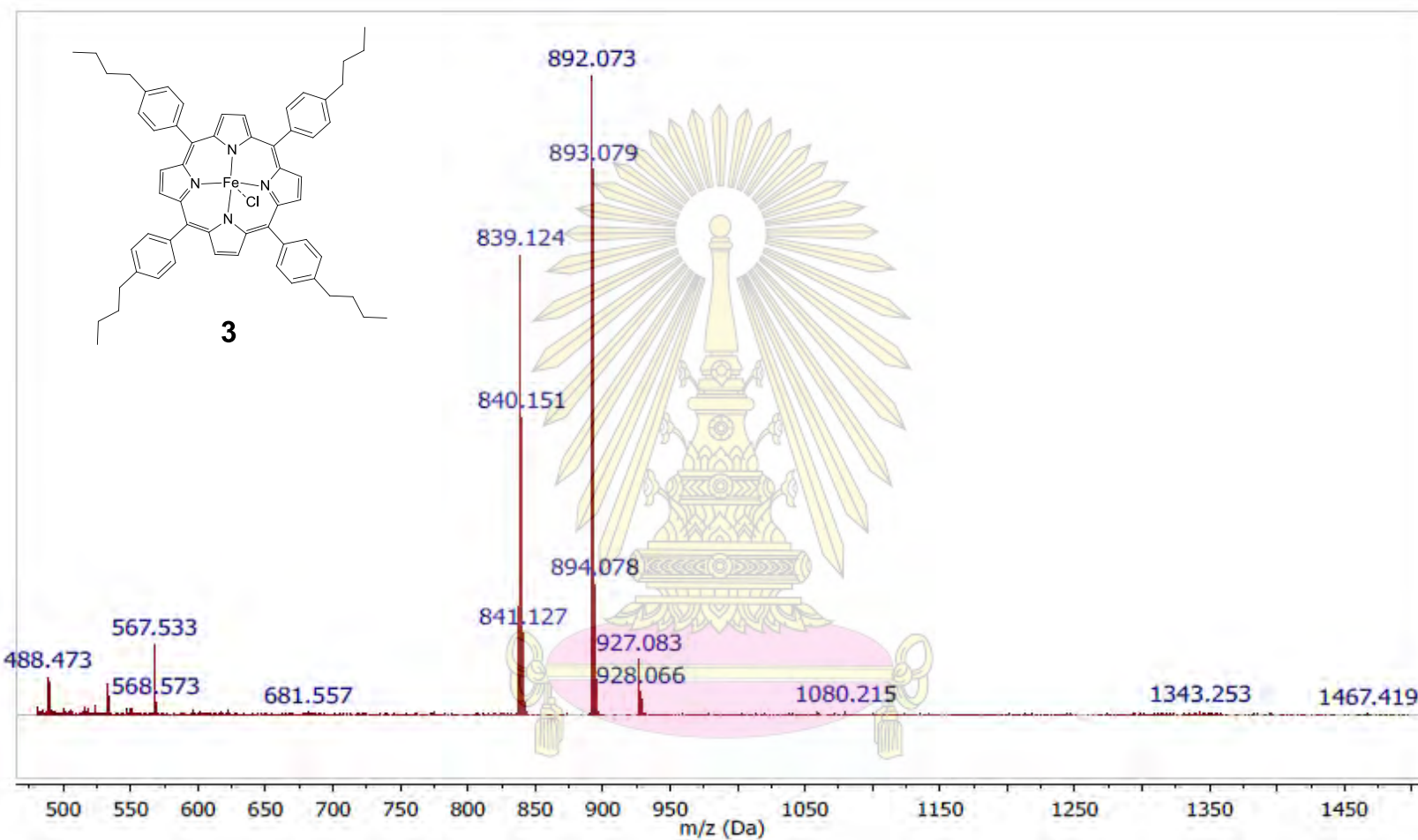
รูปที่ ก.7 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ของ 4,4' Azopyridine (7)



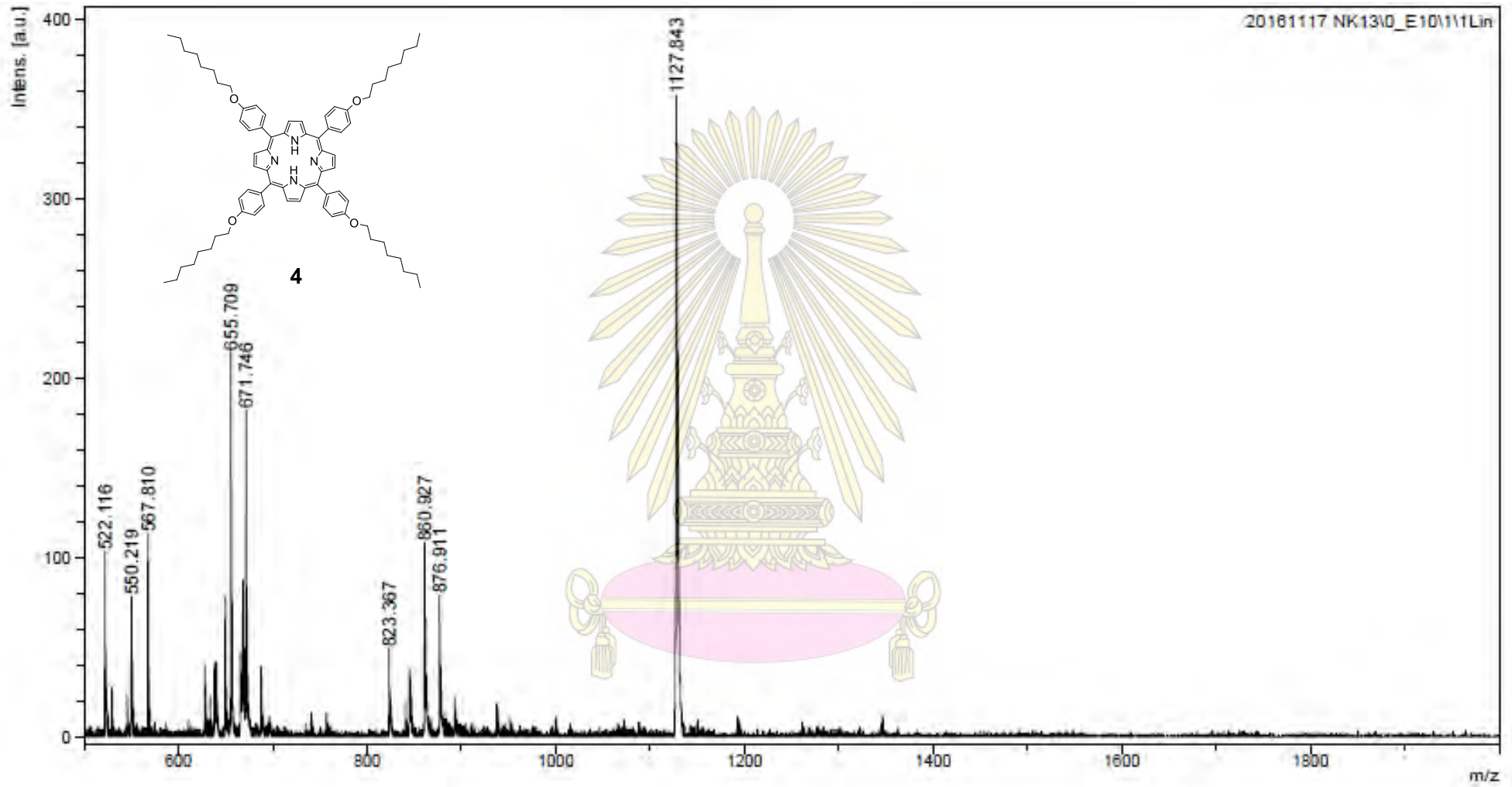
รูปที่ ๓.๘ Mass spectrum ของ tetrabutylphenylporphyrin (1)



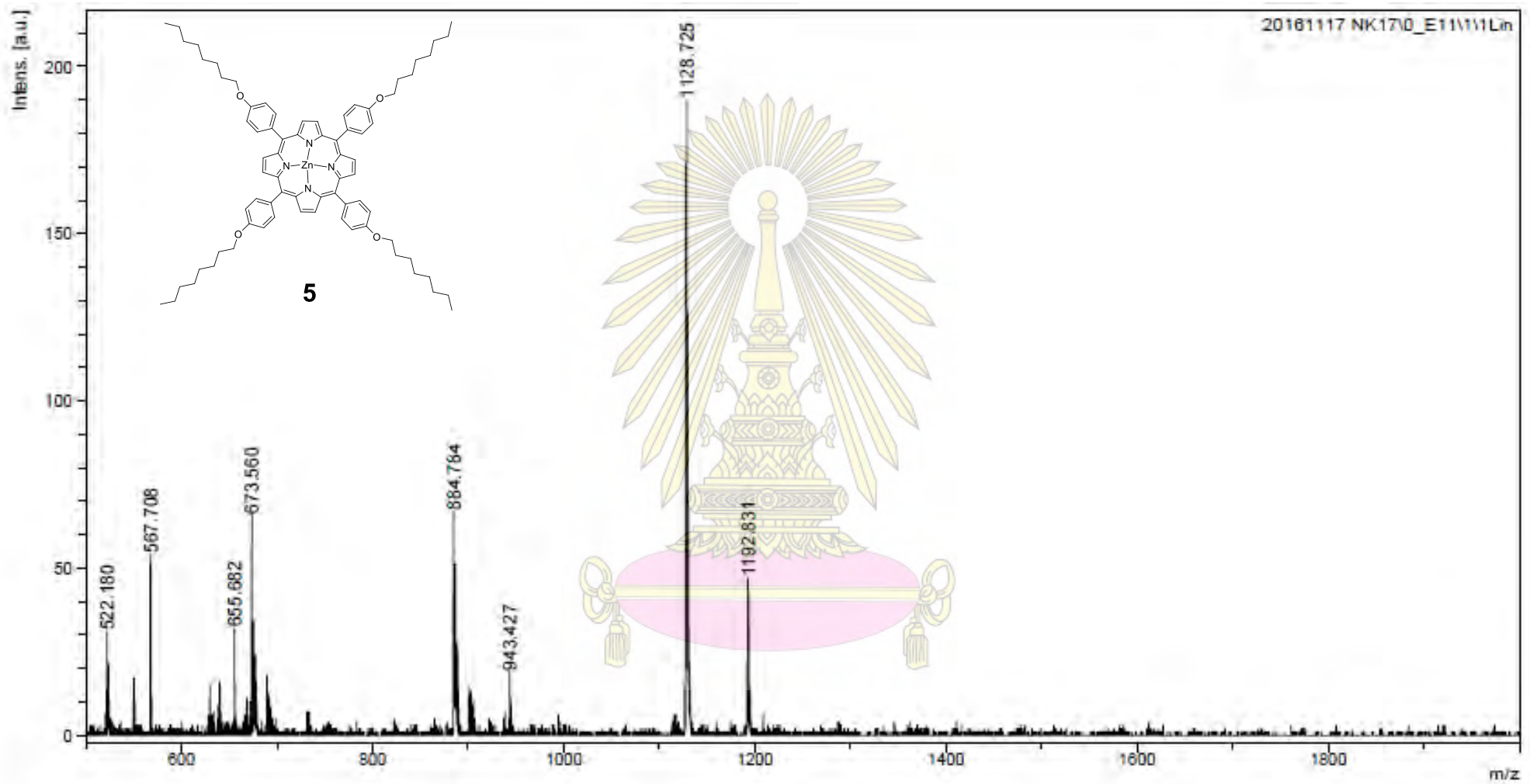
รูปที่ ๓.๙ Mass spectrum ของ Zn-tetrabutylphenylporphyrin (2)



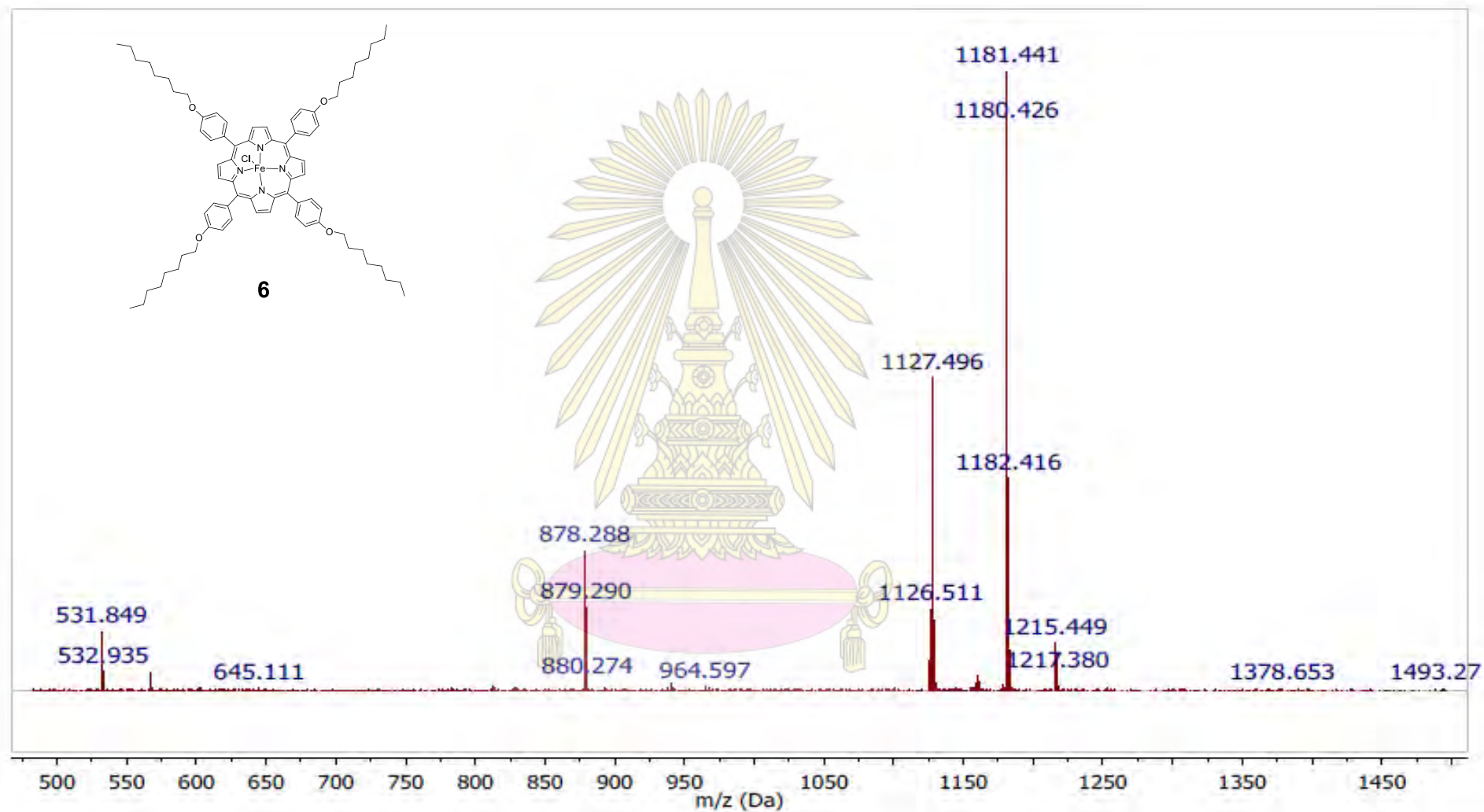
รูปที่ ๓.๑๐ Mass spectrum ของ Fe-tetrabutylphenylporphyrin (3)



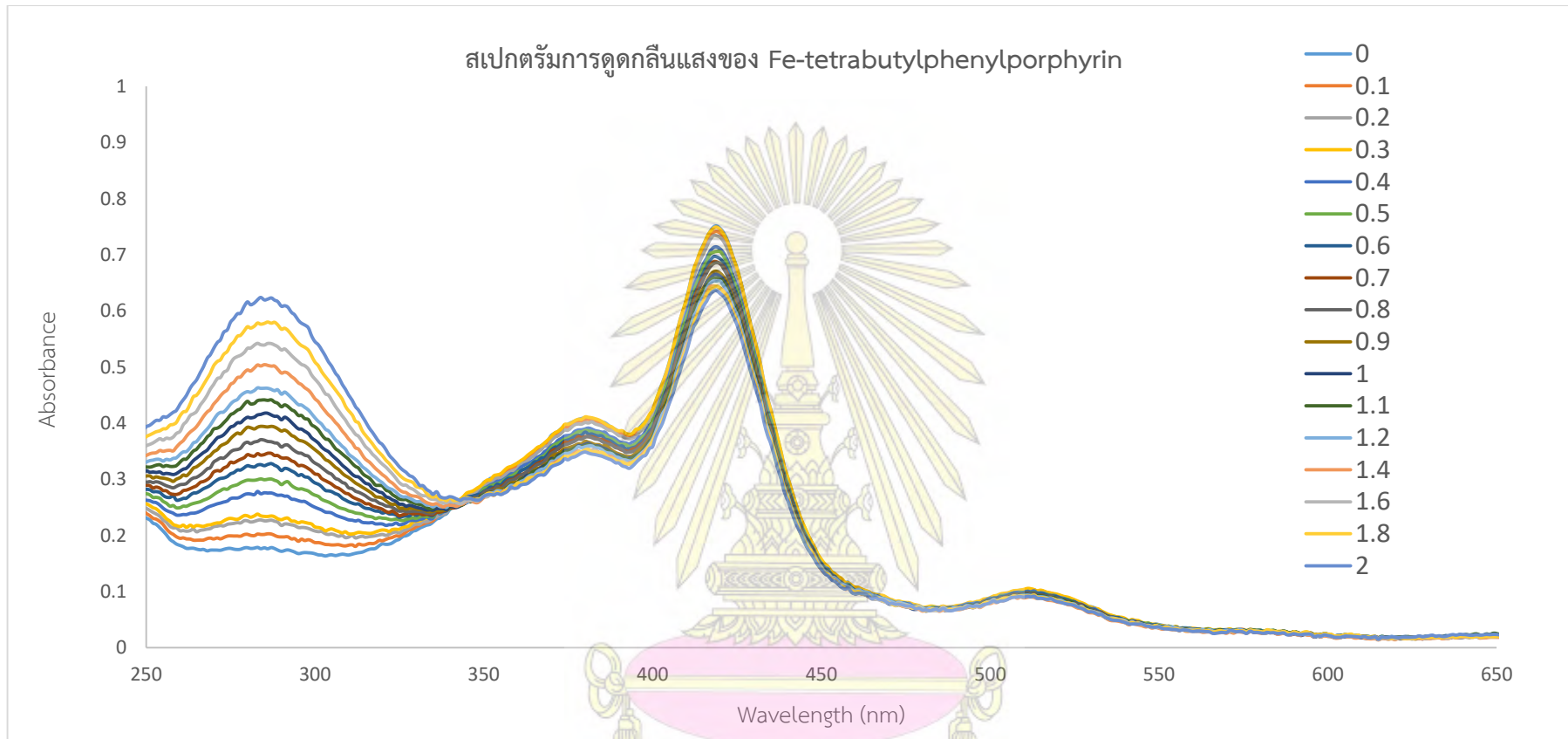
รูปที่ ก.11 Mass spectrum ของ tetraoctylphenylporphyrin (4)



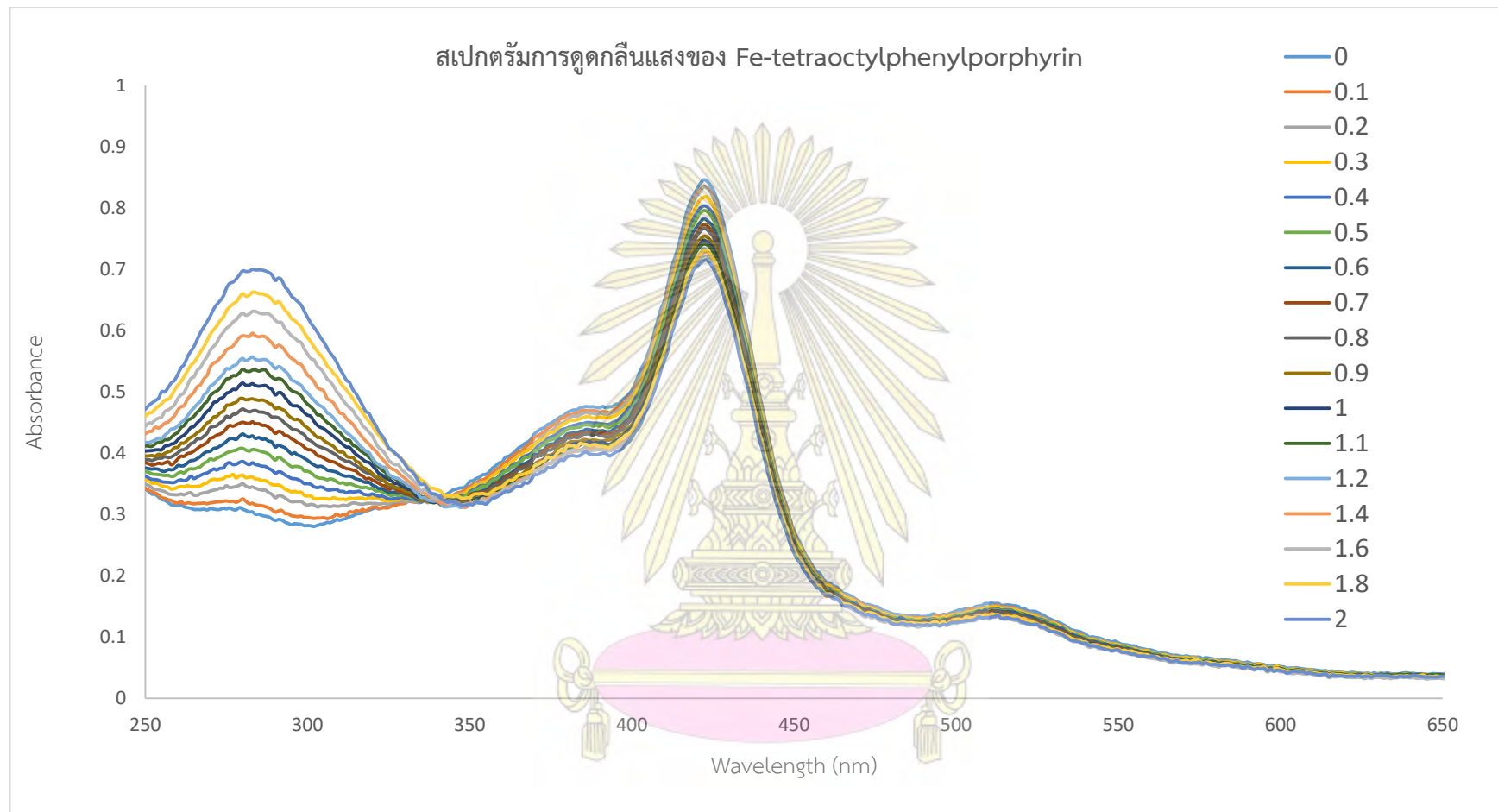
รูปที่ ก.12 Mass spectrum ของ Zn-tetraoctylphenylporphyrin (5)



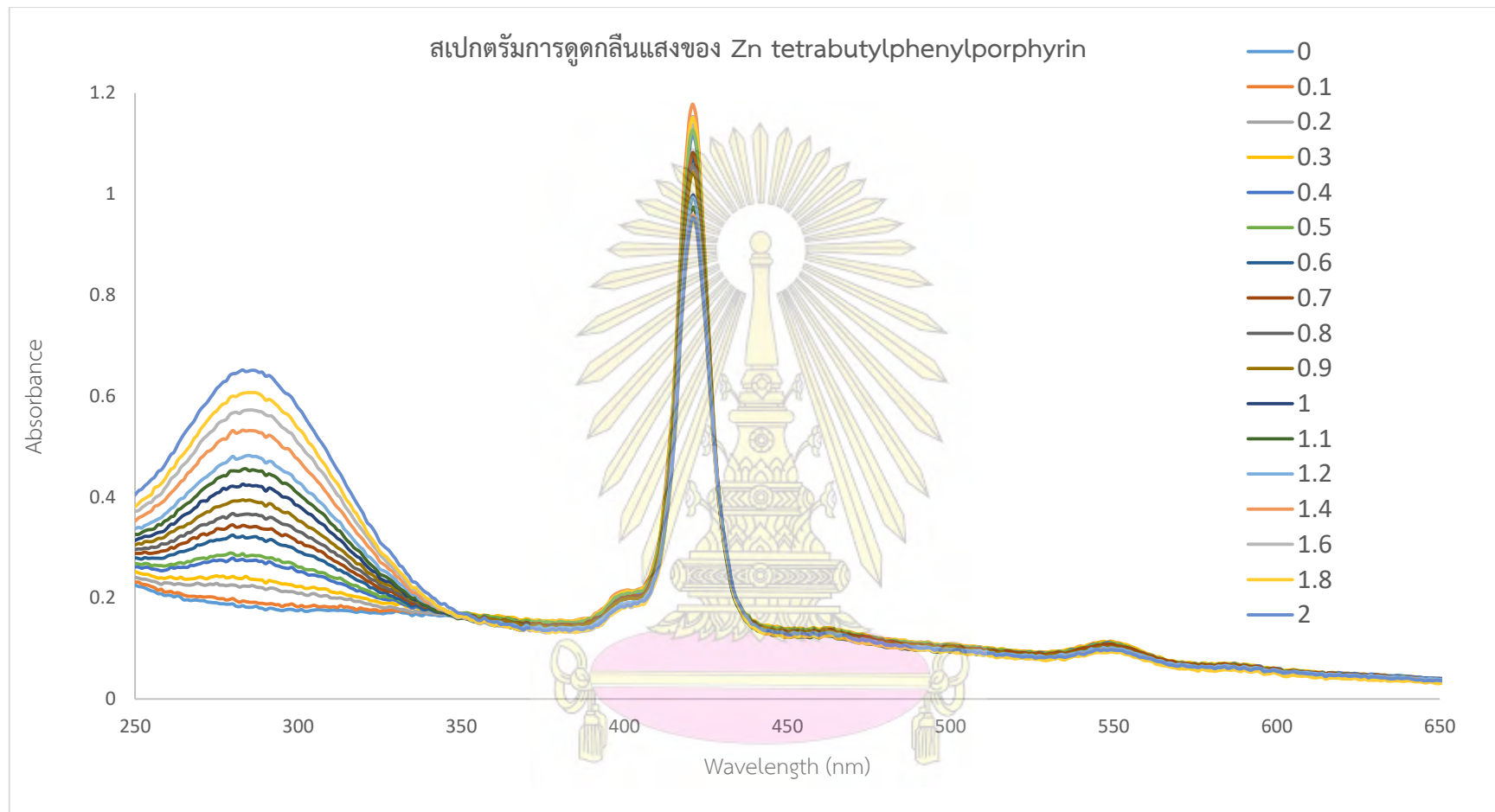
รูปที่ ก.13 Mass spectrum ของ Fe-tetraoctylphenylporphyrin(6)



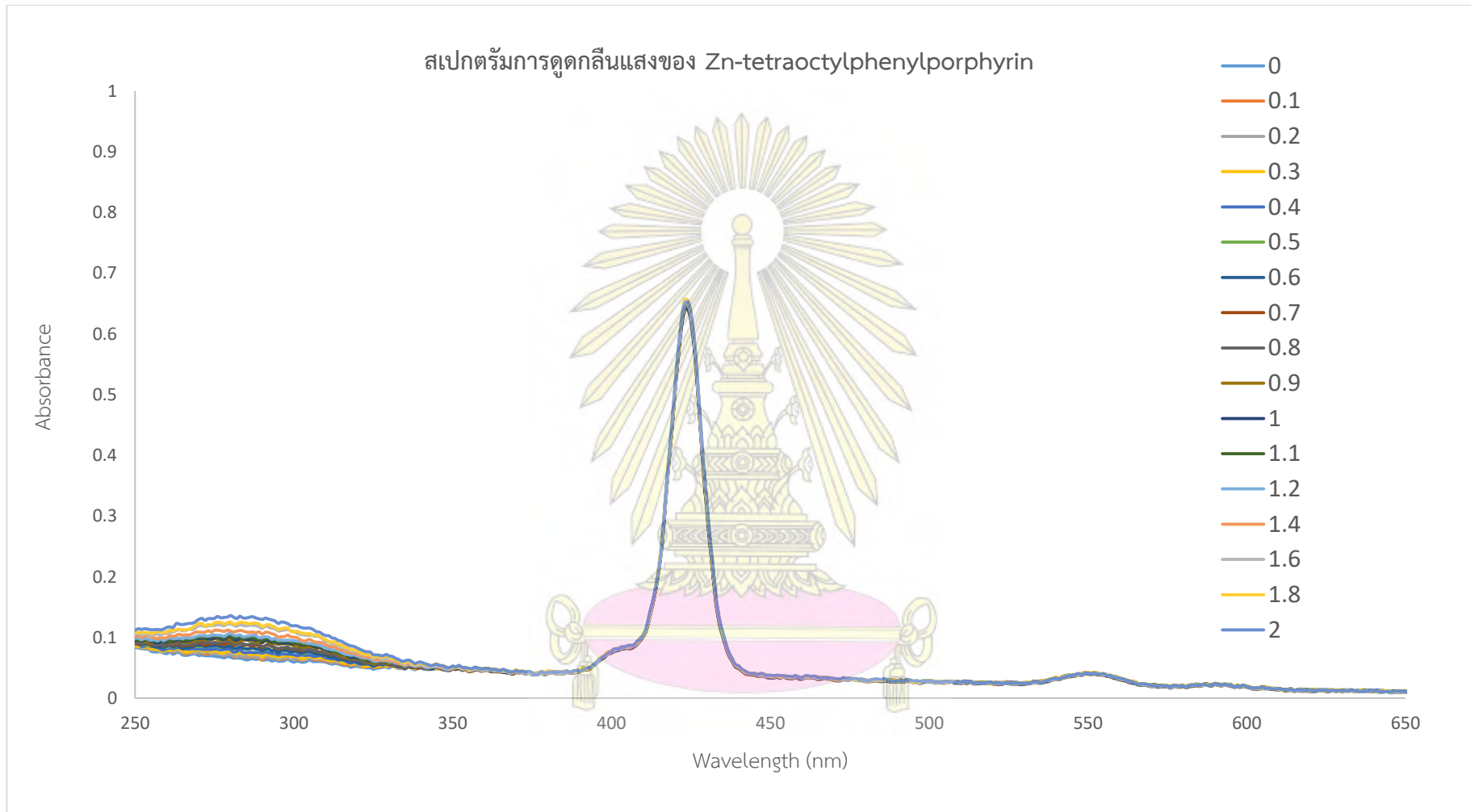
รูปที่ ก.14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Fe-tetrabutylphenylporphyrin (3) กับ 4,4'-Azopyridine (7)



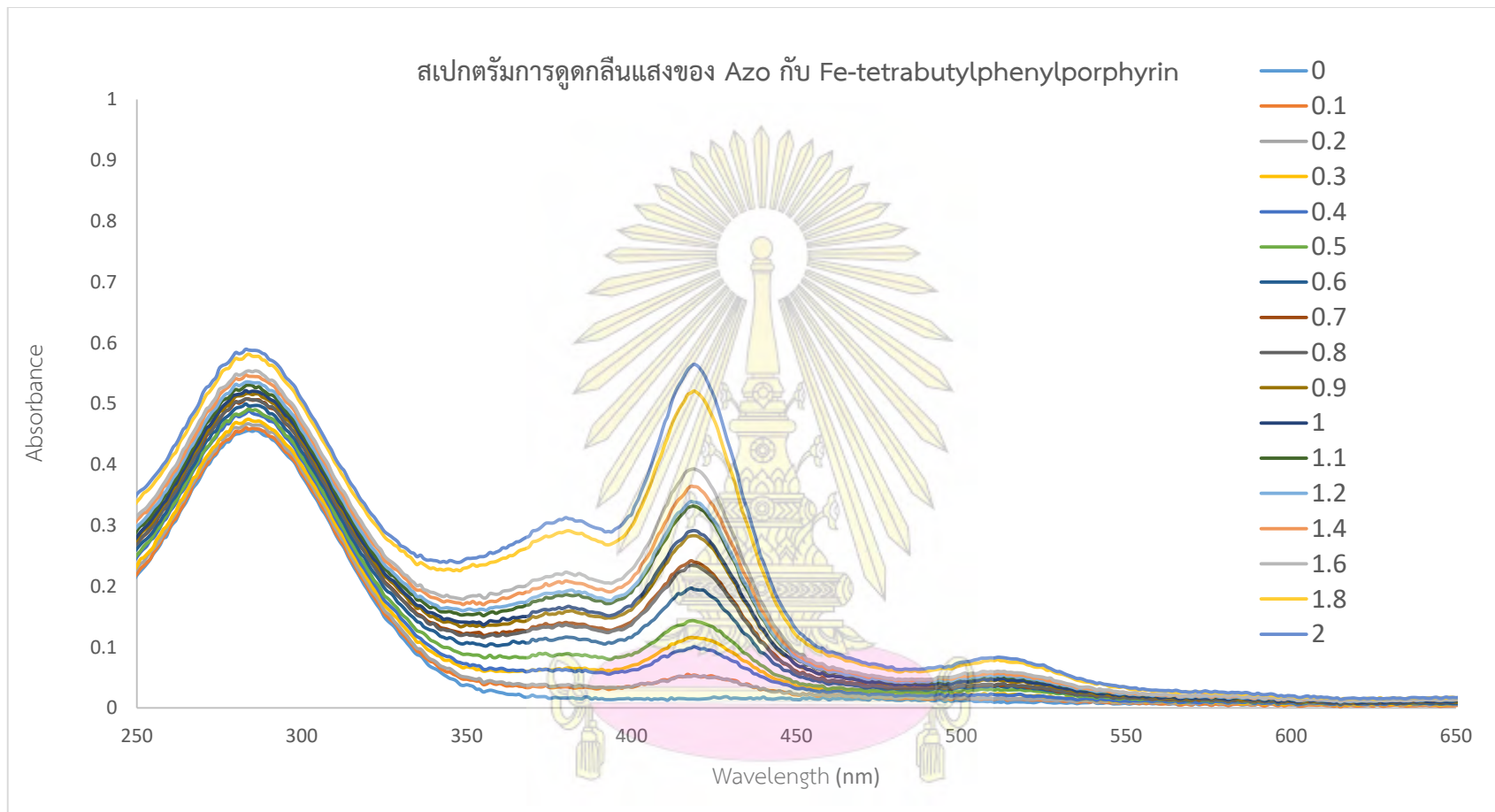
รูปที่ ก.15 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Fe-tetraoctylphenylporphyrin (6) กับ 4,4'-Azopyridine (7)



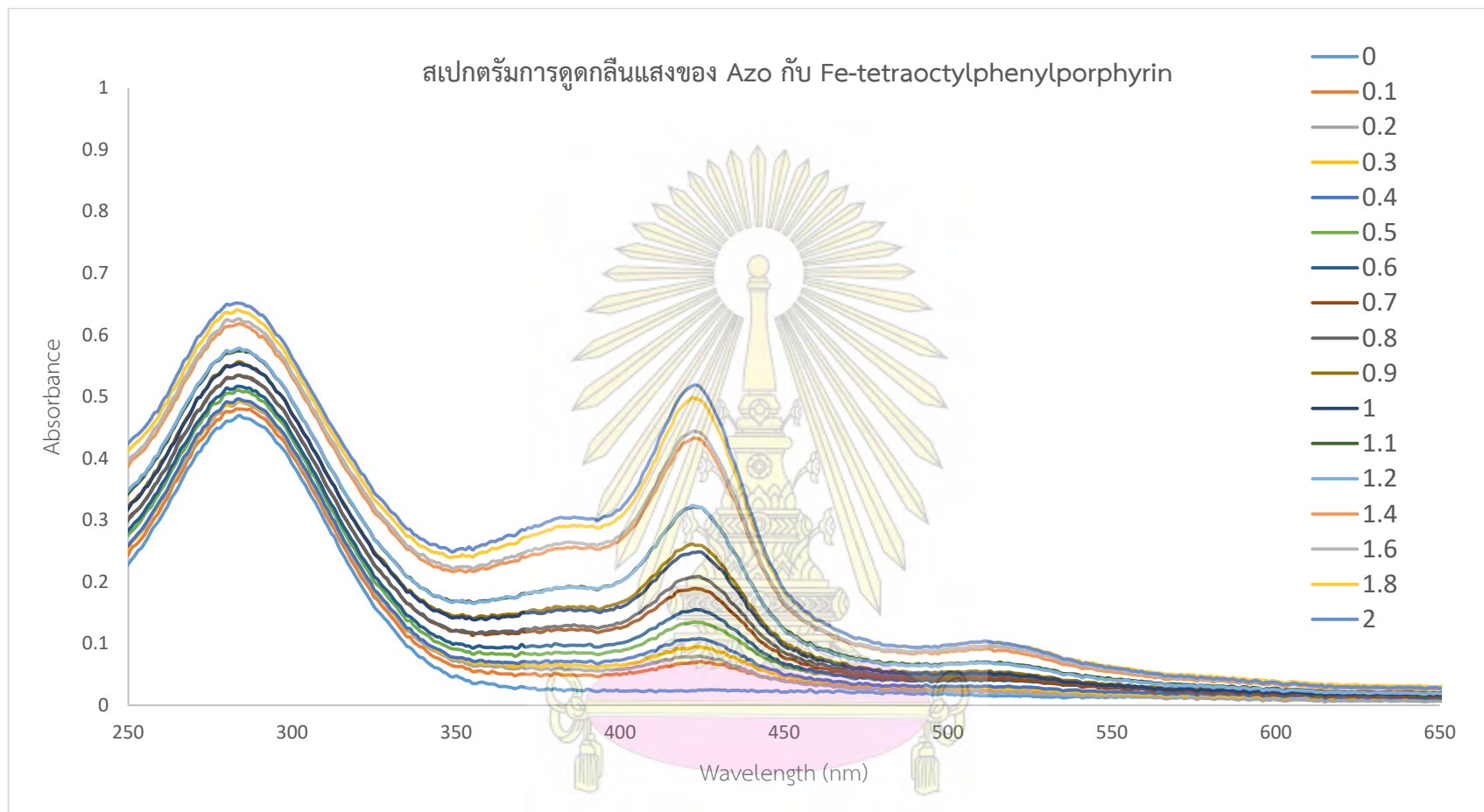
รูปที่ ก.16 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Zn-tetrabutylphenylporphyrin (2) กับ 4,4'-Azopyridine (7)



รูปที่ ก.17 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Zn-tetraoctylporphyrin (4) กับ 4,4'-Azopyridine (7)



รูปที่ ก.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ 4,4'-Azopyridine (7) กับ Fe-tetrabutylphenylporphyrin (3)



รูปที่ ก.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ 4,4'-Azopyridine (7) กับ Fe-tetraoctylphenylporphyrin (6)

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวนลินรัชต์ คงดี เกิดเมื่อวันที่ 4 เดือนเมษายน พ.ศ.2538 ที่จังหวัดกำแพงเพชร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนวัชรวิทยา จังหวัดกำแพงเพชร เมื่อปีการศึกษา 2555 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2556 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 189/9 หมู่6 ตำบลสระแก้ว อำเภอเมือง จังหวัดกำแพงเพชร รหัสไปรษณีย์ 62000 อีเมลล์ nalint.may@gmail.com

