



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาสารเร่งปฏิกิริยาชนิด นิกเกิลเฮไลด์ และ สารอนุพันธ์

The Chemistry of Nickel Halide Complexes and Their Derivatives

โดย ผศ.ดร. สุภากร บุญยี่น

กรกฎาคม 2556

สัญญาเลขที่ MRG5080400

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาสารเร่งปฏิกิริยาชนิด นิกเกิลเฮไลด์ และ สารอนุพันธ์

The Chemistry of Nickel Halide Complexes and Their Derivatives

ผู้วิจัย

ผศ.ดร. สุภากร บุญยืน

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5080400

ชื่อโครงการ: การศึกษาสารเร่งปฏิกิริยาชนิด นิกเกิลเฮไลด์ และ สารอนุพันธ์

ชื่อนักวิจัย: ผศ. ดร. สุภกร บุญยืน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

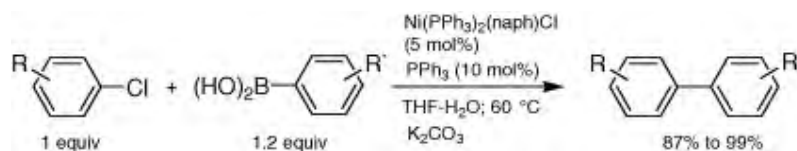
E-mail Address : chemistrytu@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 กรกฎาคม 2550 – 1 กรกฎาคม 2552 (กรกฎาคม 2556)

สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีนมักถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด cross-coupling reaction อย่างแพร่หลาย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ and SCN) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง NiX_2 และ PPh_3 ซึ่งให้ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 62-81% และ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ให้ผลผลิตสูงที่สุด จากการตรวจวัดโดย uv-vis spectroscopy ใน toluene พิกเก็ตที่มีลักษณะเรียบ แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณี $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000 cm^{-1} สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ตามลำดับ ^1H NMR spectroscopy ของ สารประกอบ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ แสดงการหมุนของโปรตรอนในกลุ่มฟีนิลอย่างอิสระและมีแนวโน้มหยุดหมุนเมื่อเปลี่ยนหมู่เกาะเป็น Br และ I ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอิทธิพลที่แตกต่างกันของกลุ่มเฮไลด์ที่ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ และโซเดียมไนไตรท์ทำให้เกิดการแทนที่ halide โดย NO ได้ $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ or SCN) ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 36-56% ^1H NMR spectroscopy แสดงการหยุดหมุนอย่างสมบูรณ์ของโปรตรอนในกลุ่มฟีนิล นอกจากนี้ผลวิเคราะห์ทาง IR spectroscopy ของ $[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ แสดง V_{NO} ตำแหน่ง 1638 และ 1745 cm^{-1} ตามลำดับ

ในงานวิจัย สนใจศึกษาการใช้โลหะทรานซิชันชนิดนิกเกิล เป็นสารเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะปฏิกิริยาชนิด Grignard reagent และ Suzuki cross-coupling การใช้นิกเกิลเฮไลด์คอมเพล็กซ์ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (X =ธาตุหมู่ 7) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง vinyl grignard reagent และ cyclic ethers ในตัวทำละลาย THF ที่ 25 องศาเซลเซียส จะให้ผลผลิตเป็นสารประกอบแอลกอฮอล์โมเลกุลใหม่ มีร้อยละของผลผลิตในช่วง 60-80 เปอร์เซ็นต์ และยังสามารถใช้สารประกอบนิกเกิลเป็นสารเร่งปฏิกิริยาระหว่าง vinyl grignard reagent และ chlorosilanes ในสภาวะเดียวกับข้างต้น ซึ่งจะให้ผลผลิตเป็น 1,4-disilyl-2-butenes มีร้อยละของผลผลิตในช่วง 70-80 เปอร์เซ็นต์

นอกจากนั้นสารประกอบนิกเกิลยังมีศักยภาพที่จะใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา Suzuki cross-coupling แทน Pt และ Pd ซึ่งมีราคาแพง ดังเช่น ปฏิกิริยาระหว่าง aryl halides กับ aryl boronic acids โดยใช้ $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(1\text{-naph})\text{Cl}]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ผลผลิตเป็น biaryls สูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 1



แผนภาพที่ 1 (scheme1)

สารประกอบพอร์ไฟริน Tetraphenylporphyrin ligand (TPP) ได้ถูกติดตามและสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ โดยผ่านกระบวนการระหว่าง pyrrole และ benzaldehyde ในสภาวะการรีฟลักซ์ใน กรดพอร์ฟิโอนิก เพื่อให้ผลผลิตเป็นผลึกสีม่วงเข้ม โครงสร้างของพอร์ไฟริน ที่สังเคราะห์ได้ถูกยืนยันด้วยวิธี ^1H NMR spectroscopy จากการศึกษาด้วย UV-Visible Spectroscopic ให้ผลการดูดกลืนแสง ของสารดังกล่าว จำนวน 4 ค่าการดูดกลืนในแสงช่วง ตามองเห็น visible region

การดูดกลืนแสงของสารดังกล่าวจะได้รับผลกระทบอย่างเด่นชัดเมื่อเติมโลหะในโครงสร้างของพอร์ไฟริน ในงานวิจัยได้สนใจศึกษาเติมไอออนของ Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} และ Zn^{2+} ใน TPP ซึ่งผลการติดตามค่าการดูดกลืนแสงให้ค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่นที่ตำแหน่ง 521, 513, 544, 527, 558 nm, ตามลำดับ ผลการศึกษายืนยัน ถึงปริมาณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสารประกอบ จากผลวิจัยพบว่า Ni-TPP ได้ถูกเปรียบเทียบกับ Ni-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca 4,11-diene perchlorate [Ni-1] ค่าการดูดกลืนแสงของ [Ni-1] ให้ผลใกล้เคียงกับ Ni-TPP ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจาก โครงสร้างสี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar) ที่คล้ายกัน

คำหลัก : นิกเกิลเฮไลด์คอมเพล็กซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา TPP พอร์ไฟริน

Abstract

Project Code : MRG5080400

Project Title : The Chemistry of Nickel Halide Complexes and Their Derivatives

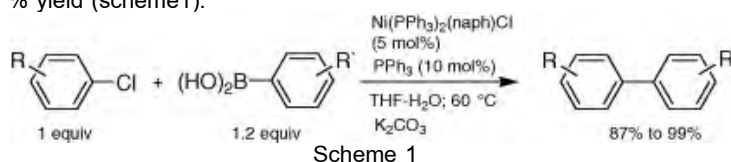
Investigator : Asst. Prof. Dr. Supakorn Boonyuen

Project Period : July 2, 2007 – July 1, 2009 (July 2013)

Nickel phosphine catalyst complexes have been widely used as a catalyst in Cross-coupling reaction. Reflux reaction between NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and PPh_3 yield 62-88 % of $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$, whereas $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ gave the highest yield. The uv-visible spectroscopy in toluene for $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ showed clear charge transfer at 20,000 and 25,000 cm^{-1} , assigned for $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ and $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$, respectively. The phenyl rotation was observed in $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, by using ^1H NMR Spectroscopy in which the phenyl oscillation and static were found in $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$, suggesting the different halide influence phenyl rotation. Further reaction between $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and sodium nitrite, lead to the substitution of halide by NO and gave only 36-56% yield of $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ or SCN). The ^1H NMR spectra showed phenyl static for all samples. The IR spectroscopy showed the NO peaks (ν_{NO}) at 1638 and 1745 cm^{-1} , for $[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ respectively. This results exhibit that Br is the better donor ligand than I as lower ν_{NO} .

Transition metal such as Nickel complexes can act as catalyst in Grignard reagent or Suzuki cross-coupling reaction. The reaction between vinyl grignard reagent and cyclic ethers are catalyzed by nickel halide complexes, in which the THF is a solvent at 25 °C. The large molecules of alcohol with 60–80 % yield are the products from indicated reaction. Furthermore, the reaction between vinyl grignard reagent and chlorosilanes in the same mentioned condition yield 1,4-disilyl-2-butenes with 70–80 %.

Nickel complexes are commonly used as a catalyst in many organic synthesis applications and its have potential to replace Pt and Pd molecule in Suzuki cross-coupling reaction. The reaction between aryl halides and aryl boronic acids, of which $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(1\text{-naph})\text{Cl}]$ as a catalyst, is the representative example. Biaryls are found as a final product with 96 % yield (scheme1).



Tetraphenylporphyrin ligand (TPP) was synthesized from a reaction of pyrrole with benzaldehyde in propionic acid to yield dark purple crystals. Its structure was confirmed by ^1H NMR spectroscopy. UV-Visible Spectroscopic study showed that the ligand processes four absorption bands in the visible region. These bands were significantly affected by the metal ions both in terms of the positions as well as the intensities of the peaks. Addition of metal ions, from Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} to Zn^{2+} into TPP showed maximum absorption peaks at 521, 513, 544, 527, 558 nm, respectively, suggesting the electron density in the metal TPP complexes. The Ni-TPP will be compared with the macrocyclic of Ni-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca 4,11-diene perchlorate [Ni-1]. The absorption peak of nickel macromolecule showed similar pattern as observed in Ni-TPP, due to the same molecular geometry (square planar).

Keywords: Nickel halide complexes, catalysed, TPP porphyrin

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

(Executive summary)

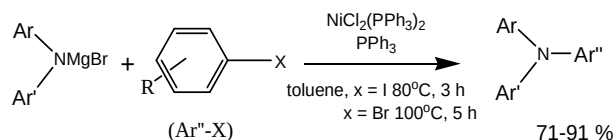
โครงการ การศึกษาสารเร่งปฏิกิริยาชนิด นิกเกิลเฮไลด์ และ สารอนุพันธ์

The Chemistry of Nickel Halide Complexes and Their Derivatives

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

นิกเกิลมักถูกใช้งานทั่วไปในงานด้าน organic chemistry และในระบบอุตสาหกรรมในฐานะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ในปฏิกิริยาการเกิด oligomerization ของ butadiene เมื่อปี 2005 nickel bis(cyclo-octadiene) ได้ถูกจดสิทธิบัตรในประเทศสหรัฐอเมริกาในฐานะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา oligomerization ของ olefin¹ เมื่อมองย้อนไปถึงจุดเริ่มต้นของการสังเคราะห์สาร nickel complexes ได้เริ่มต้นที่การเตรียม $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ซึ่งเป็นสารที่อันตราย และมีความเป็นพิษสูงแต่ในระยะต่อมาได้มีการพัฒนาสังเคราะห์ nickel ชนิดต่างๆ ขึ้นมามากมาย โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือการเตรียมสาร organonickel นี้เพื่อใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ต่างๆ เช่น nickel catalyzed coupling กับ vinyl halide เนื่องจากประสิทธิภาพของการทำงานที่น่าประทับใจของสารดังกล่าวจึงทำให้งานวิจัยด้านการสังเคราะห์ organonickel complexes หรือ สารประกอบของ nickel ได้รับความนิยมและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง²⁻⁵

ตัวอย่างที่ได้เสนอนี้เป็นการใช้ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในแผนภาพที่ 1 ปฏิกิริยานี้ได้ถูกเสนอโดย Chen Chen และ Lian-Ming Yang⁶ นักวิทยาศาสตร์ชาวจีนในปี 2005 โดยมากมักพบว่า การต่อเชื่อมพันธะระหว่างไนโตรเจน และคาร์บอนโดยเฉพาะคาร์บอนในวงเบนซีนเกิดขึ้นได้ยาก แต่จากปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นี้ทำให้พันธะดังกล่าวน่าจะเกิดขึ้นได้



แผนภาพที่ 1

ยิ่งไปกว่านั้น nickel halide ยังเป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่น่าจับตามองยิ่งขึ้นในยุคปัจจุบัน ดังมีรายงานในปี 2006 โดย Julien Patrignet และคณะ⁷ ว่าการใช้ nickel ที่มีหมู่ halide อยู่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว และทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ในปริมาณมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังช่วยในการสังเคราะห์แยก isomer โดยเฉพาะสารกลุ่ม 1,3dols ซึ่งเป็นสารกลุ่มที่สำคัญใน bioactive amides เช่นใน polypropionate natural products ในปีเดียวกัน Yoshiaki Nakao และคณะ⁸ ได้รายงานถึงการเกิด Arylcyanate ของ alkynes โดยใช้ nickel halide $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งให้ผลิตภัณฑ์มากกว่า 80 %

การเปลี่ยนหมู่ halide จะยังส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนในสารประกอบ nickel complexes จากผลการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะทำให้เกิดแนวโน้มที่เรียกว่า inverse halide order ซึ่งคือความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของธาตุกลุ่ม halide ไม่เป็นไปตามสมมุติฐานที่ใช้คุณสมบัติ electronegativity ทำให้ ฟลูออรีน และคลอรีน มีความสามารถในการให้อิเล็กตรอนได้ดีกว่า โบรมีน และไอโอดีน ตามลำดับ โดยสมบัติดังกล่าวได้ถูกรายงานโดย N.G. Connelly⁹ และ M. Tilset¹⁰ ในปี 1999 และ 1998 ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาเตรียม สารประกอบ nickel phosphine ที่มี halide ชนิดต่างๆเป็นหมู่เกาะแล้วศึกษาสมบัติต่างๆที่แตกต่างกัน โดยเน้นคุณสมบัติของการถ่ายเทอิเล็กตรอน ยิ่งไปกว่านั้นในงานวิจัยนี้ยังสนใจอิทธิพลของการเปลี่ยนหมู่ halide เป็น thiocyanate และ cyanate ด้วยนอกจากนี้โครงสร้างผลึกของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ยังจะได้ถูกศึกษาเปรียบเทียบกับสารประกอบ nickel ที่เกาะกับ ligand แบบ square planar ด้วยการแทนที่ PPh_3 หนึ่งหมู่ด้วย NO อาจจะแสดงผลที่แตกต่างกันออกไปโดยสมบัติที่เปลี่ยนไปนั้นอาจจะนำมาซึ่งความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต่อไปได้

สารประกอบทุกตัวที่เตรียมได้จะถูกศึกษาด้วย IR, NMR และ UV-Vis spectroscopy รวมทั้งเทคนิค ESR spectroscopy และ Cyclic Voltammetry (CV) จะถูกใช้เป็นเครื่องมือในการตรวจสอบสมบัติการถ่ายเทอิเล็กตรอนซึ่งจะศึกษาในสารประกอบบางตัวที่เตรียมได้ ยิ่งไปกว่านั้นนักศึกษาคณะนี้ยังสนใจที่จะเตรียม ligand ชนิด porphyrin และสารอนุพันธ์ของ porphyrin เช่น tetraphenyl porphyrin เพื่อศึกษาสมบัติของ ligand แต่ละชนิดก่อนแล้วจะทำการเติมโลหะชนิดต่างๆ ลงในช่องว่างกลางวง porphyrin โดยโลหะที่ศึกษานี้จะรวมถึง nickel ด้วย โดยข้อมูลที่ได้ถูกนำไปเปรียบเทียบกับ nickel complexes ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะชนิดที่มีการจับแบบ square planar

ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัยนี้นอกจากจะได้องค์ความรู้ใหม่ๆ ที่เป็นประโยชน์แก่งานด้านอุตสาหกรรมเคมีที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด nickel complexes โดยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยา และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพสูงขึ้นแล้ว ยังจะได้ ligand ที่อาจจะมีศักยภาพในการจับกับโลหะชนิดต่างๆ ได้และจะนำไปประยุกต์ใช้กับงานวิจัยด้านเคมีวิเคราะห์ได้ในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

1. US 6,951,831, 4 Oct 2005, IFP, Rueil Malmaison, France.
2. D. M. Goodgame, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1979, **616**, 5909.
3. S.S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.*, 1979, **56**, 170.
4. R. D. Feltham, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 116.
5. D. T. Richens, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, 1621.
6. Y. Nakao, S. Oda, A. Yada, T. Hiyama, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 7567.
7. J. Patrignet, T. Roisnel, R. Gree, *Tetrahedron Lett*, 2006, 47, 7745.
8. C. Chen, L-M. Yang, *Org. Lett.* 2005, 7, 2209.
9. M. Bartlett, S. Carfon, N. G. Connelly, D. J. Harding, D. Hayward, A. G. Orpen, C. D. Ray and P. H. Rieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1999, 12403.
10. M. Tilset, J. R. Hamon and P. Hamon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 765.

2. วัตถุประสงค์

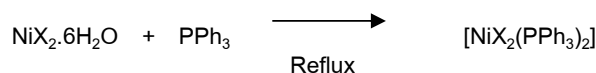
- 1) ศึกษาวิธีการขั้นตอนการสังเคราะห์และการตรวจสอบ nickel complexes ชนิดต่างๆ
- 2) ศึกษาอิทธิพลของการเปลี่ยนหมู่ halide บางชนิดบนลิแกนด์ทั้งสองชนิดที่เตรียมได้
- 3) ศึกษาสมบัติของการถ่ายเทอิเล็กตรอนของสารประกอบ nickel ที่เตรียมได้
- 4) สังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดใหม่ๆ และทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา
- 5) ศึกษาวิธีการขั้นตอนการสังเคราะห์ porphyrin ชนิดต่างๆ
- 6) ศึกษาอิทธิพลของการเติมไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ลงในวง porphyrin และเปรียบเทียบผลกับ nickel complexes ที่เตรียมได้

3. ขอบเขตของงานวิจัย

1. การสังเคราะห์ nickel bishalide phosphine complexes $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ (X = halide and SCN)

สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า โดย D. M. Goodgame

ขั้นตอนนี้จะเริ่มจากการเตรียม nickel halide $[\text{NiX}_2]$ และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกับ phosphine, PPh_3 ในตัวทำละลายชนิด THF/EtOH สารที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยล้างด้วย EtOH เย็นและทำการตกผลึกซ้ำอีกรอบใน THF/hexane สารที่ได้จะถูกนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ



D. M. Goodgame, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1979, **616**, 5909.

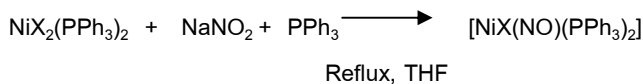
2. การตรวจสอบปริมาณและคุณภาพของ $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ที่เตรียมได้

สาร nickel complexes ที่เตรียมได้จะถูกนำมาตรวจสอบปริมาณ CHN และหาปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้ และศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น UV-Vis NMR IR spectroscopy X-Ray (แล้วแต่กรณีที่เตรียมได้ผลึกเหมาะสม) สำหรับกรณี ESR spectroscopy จะทำการศึกษาเฉพาะกรณีที่เตรียมได้มีสมบัติเป็น paramagnetic เท่านั้น

3. การสังเคราะห์ $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ (X = halide and SCN)

สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า โดย R. D. Feltham

เริ่มต้นจากการนำสาร $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยาแทนที่หมู่ halide ด้วย หมู่ไนโตรซิล โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง สารตั้งต้นดังกล่าว กับ potassium nitrite ในตัวทำละลาย THF ที่มี PPh_3 อยู่ในปริมาณมากเกินพอ เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวช่วยในกระบวนการออกซิเดชัน nitrite ให้เกิดเป็น nitrosyl ก่อนแทนที่ halide แล้วได้เป็น $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ สารที่เตรียมได้จะถูกนำมาทำให้บริสุทธิ์ก่อนนำไปตรวจสอบปริมาณ CHN และศึกษาสมบัติต่างๆ เช่นเดียวกันกับ กรณี $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$



R. D. Feltham, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 116.

4. การทดสอบสมบัติทาง การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ nickel complexes ที่เตรียมได้

สารที่เตรียมได้จะถูกนำมาทดสอบใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การต่อเชื่อมพันธะระหว่าง ไนโตรเจน และคาร์บอนโดยเฉพาะ คาร์บอนในวงเบนซีน โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะศึกษาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และมี toluene เป็นตัวทำละลายในเบื้องต้น (ตัวอย่างดังแสดงในแผนภาพที่ 1)

5. สังเคราะห์ porphyrin

สาร porphyrin เป็นสารที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในทางการแพทย์ เช่นใช้ในการรักษาโรคมะเร็ง (photodynamic therapy) สารกลุ่มนี้เป็นสารที่มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่และเป็นโครงสร้างที่ประกอบด้วย pyrrole 4 units แต่ละหน่วยเชื่อมกันด้วย

methane bridge โดยมีทั้งหมด $22-\pi$ electron นอกจากนี้โครงสร้างแบบ porphyrin ยังสามารถพบได้ในธรรมชาติทั้งในพืชและสัตว์โดยมีความสำคัญต่อ biological process ในเซลล์มีชีวิต

Octamethyl porphyrin จะถูกสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาระหว่าง pyrrol และ acetone ในสภาวะที่เป็นกรดอย่างรุนแรง ที่อุณหภูมิต่ำ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกล้างด้วย acetone เย็นก่อนที่จะนำไปศึกษาต่อ

Tetraphenyl porphyrin (TPP) ได้มีวิธีการเตรียมได้หลายวิธีแต่สำหรับวิธีที่จะใช้ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้จะทำปฏิกิริยาระหว่าง pyrrol และ benzyldehyde ในตัวทำละลายเป็น propionic acid และให้ความร้อนแก่ระบบ เป็นเวลา ประมาณ 30 นาที สาร TPP ที่เตรียมได้ จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการแยกด้วย column chromatography โดยมี silica gel เป็น solid phase และ dichloromethane/hexane ทำหน้าที่เป็น mobile phase สาร TPP ที่บริสุทธิ์แล้วจะถูกนำมาหาปริมาณ และศึกษาสมบัติต่างๆ ก่อนเพื่อเปรียบเทียบกับ Octamethyl porphyrin ที่เตรียมได้ในตอนต้น

อนุพันธ์อื่นๆ ของ porphyrin จะได้ถูกศึกษาและเตรียมในวิธีที่แตกต่างกันแล้วจึงนำมาศึกษาสมบัติต่างๆ ที่อาจจะแตกต่างกันเมื่อเติม โลหะชนิดต่างๆ กัน

6. การเติมโลหะบางชนิดใน porphyrin และอนุพันธ์ของ porphyrin ที่เตรียมได้

Porphyrin ที่เตรียมได้ ในเบื้องต้น จะถูกนำมาละลายใน THF และเติม metal acetate (metal = Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr and V) และให้ความร้อนเป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์แล้วจึงหยุดปฏิกิริยาโดยจะติดตามปฏิกิริยาโดยเทคนิค UV-Vis และ NMR spectroscopy จากข้อมูลที่ได้นี้จะทำให้เห็นถึงแนวโน้มของโลหะทรานซิชันกลุ่มดังกล่าวที่มีผลต่อ porphyrin แต่ละชนิด

7. การศึกษาเปรียบเทียบผลที่ได้

7.1 การเปรียบเทียบผล nickel catalyst complexes ที่มีต่อปฏิกิริยาการต่อเชื่อมพันธะระหว่างไนโตรเจนและคาร์บอนในวงเบนซีน

7.2 การเปรียบเทียบผล โครงสร้างที่แตกต่างกันของ nickel complexes ชนิดต่างๆ (ในกรณีที่ได้ผลึกที่เหมาะสมต่อ X-ray crystallography)

7.3 การเปรียบเทียบผล ประสิทธิภาพการให้และรับอิเล็กตรอนที่แตกต่างกันของ nickel complexes ที่เตรียมได้

7.4 การศึกษาแนวทางในการเตรียม porphyrin ชนิดที่แตกต่างกัน

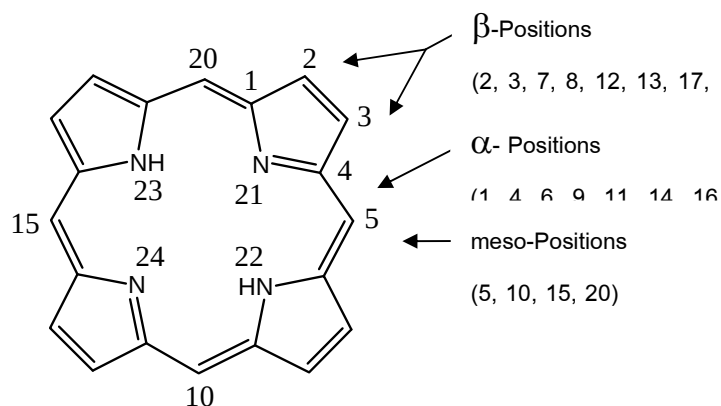
7.5 การเปรียบเทียบผล สมบัติต่างๆ และคุณสมบัติการให้และรับอิเล็กตรอนของ porphyrin ชนิดต่างๆ

7.6 การเปรียบเทียบสมบัติ และโครงสร้างที่เหมือน และต่างกันของ nickel complexes ที่เตรียมได้ และ nickel porphyrin complexes

7.7 การเปรียบเทียบผล และประสิทธิภาพในการเกาะระหว่าง โลหะชนิดต่างๆเมื่อ porphyrin ชนิดที่แตกต่างกัน

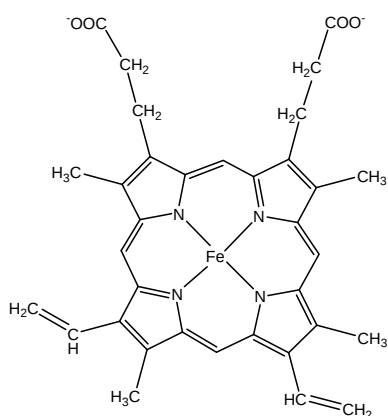
พอร์ไฟริน porphyrin

พอร์ไฟริน Porphyrin เป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่ ซึ่ง พอร์ไฟริน porphyrin มาจากคำว่า “pupple” เป็นภาษากรีก แปลว่า สีม่วง มีโครงสร้างประกอบด้วยวงไพโรล pyrrole จำนวน 4 หน่วย แต่ละหน่วยเชื่อมต่อกันด้วย methane bridge ($=CH-$) ดังรูปที่ 1.1 มีทั้งหมด 22π electrons แต่มีเพียง 18π electrons เท่านั้นที่เกิดการ delocalize ได้ ตาม [Hückel's rule](#) ($4n + 2\pi$ electrons) จึงทำให้โมเลกุลมีความเป็น aromatic [1-2]

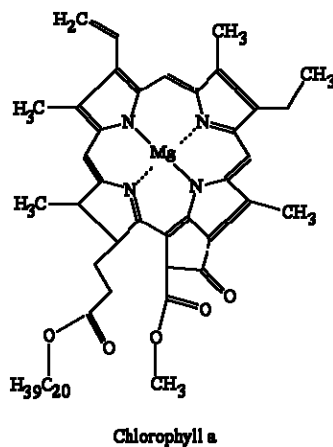


โครงสร้างของ พอร์ไฟริน

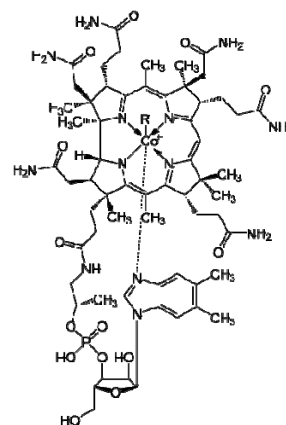
พอร์ไฟรินพบได้มากตามธรรมชาติทั้งในพืชและสัตว์มีความสำคัญต่อระบบเซลล์ของสิ่งมีชีวิต กล่าวคือพอร์ไฟรินเป็นโครงสร้างหลักของฮีเม heme ในฮีโมโกลบิน(hemoglobin) ของสัตว์ชั้นสูง และในไมโอโกลบิน myoglobin ของสัตว์ชั้นต่ำ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการขนส่งออกซิเจนในสิ่งมีชีวิตพอร์ไฟริน ยังเป็นโครงสร้างหลักของ วิตามิน บี 12 ที่มีตามอวัยวะต่างๆ ของสิ่งมีชีวิตต่างๆ เช่นในตับ หรือลำไส้ใหญ่ และยังเป็นโครงสร้างของเอนไซม์ ที่มีหน้าที่ในการสลายกรดไขมัน ฮอร์โมน และช่วยในการกำจัดสารพิษออกจากร่างกาย เช่น เอนไซม์ cytochrome P 450 monooxygenase ส่วนในพืชจะเป็นพวกที่มีเม็ดสี pigment โดยเฉพาะ ที่มีสีเขียว เช่น คลอโรฟิลล์(chlorophyll) และ คลอโรทิน(chlorin) ที่ใช้ในการสังเคราะห์แสง นอกจากนี้พอร์ไฟริน ยังเป็นโครงสร้างหลักของ cytochrome ที่ใช้ในการขนส่งอิเล็กตรอนในกระบวนการหายใจของแบคทีเรีย ยีสต์ พืช และสัตว์ เป็นต้น [1]



โครงสร้างของ Heme



โครงสร้างของ chlorophyll



โครงสร้างของวิตามิน บี 12

สมบัติและการนำไปประยุกต์ใช้งานของพอร์ไฟริน

พอร์ไฟริน และอนุพันธ์ เป็นโมเลกุลที่มีลักษณะเป็นวง (Macrocyclic Molecule) ที่มีความพิเศษตรงที่มีคาร์บอนพันธะเดี่ยวสลับคู่ เชื่อมต่อกันครบวงซึ่งทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าในโมเลกุล และเนื่องจาก อันตรกิริยาแบบ π - π ระหว่างโมเลกุล จึงทำให้สามารถจัดเรียงตัวในลักษณะซ้อนทับ มีผลทำให้เกิดการกระโดด ของอิเล็กตรอนข้ามไปมาได้ จึงเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ในระดับหนึ่ง นอกจากนั้น มันยังสามารถเกิด อันตรกิริยากับ โมเลกุลอินทรีย์ได้หลายชนิด การที่พอร์ไฟรินมีไอออนของโลหะทรานซิชัน (Transition Metal) เกาะยึดอย่างแน่นตรงกลางวง ทำให้การเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่น ยิ่งซับซ้อนมากขึ้นพอร์ไฟริน ที่มีโลหะตรงกลางแตกต่างกัน มีคุณสมบัติในการเกิดอันตรกิริยา กับโมเลกุลอื่น ๆ แตกต่างกันไป ด้วย ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงหมู่แทนที่ด้านข้างของวง ก็ทำให้สมบัติของพอร์ไฟริน เปลี่ยนไปด้วยเช่นกัน ทั้งอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่น ๆ สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติเชิงแสง และสมบัติเชิงไฟฟ้า [2]

จากสมบัติที่น่าสนใจของพอร์ไฟรินเช่น ทำให้มีการ เลียนแบบและดัดแปลงพฤติกรรมของสารชีวโมเลกุล ของสารประกอบต่าง ๆ ในธรรมชาติ ทั้งด้าน การถ่ายเทอิเล็กตรอน และ การถ่ายเทพลังงาน รวมทั้งแสดงสมบัติ การเป็นสกรกึ่งตัวนำ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. Photodynamic therapy (PDT)

การนำสมบัติของพอร์ไฟริน มาใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์ คือ รักษาโรคมะเร็งหรือที่เรียกว่า Photodynamic therapy ซึ่งเป็นวิธีการใหม่ที่สามารถฆ่า tumour cell ได้ และมีความจำเพาะเจาะจงโดยพอร์ไฟรินมีความไวต่อแสงและทำให้เกิดปฏิกิริยา photodynamic ได้ ในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ ทำให้ทำลายเซลล์มะเร็งได้ทั้งในมนุษย์และสัตว์ ซึ่งผลการศึกษาสำเร็จครั้งแรกในปี 1976 [3]

มะเร็ง คือ กลุ่มของโรคที่เกิดเนื่องจากเซลล์ของร่างกายมีความผิดปกติ ที่ DNA หรือสารพันธุกรรม ส่งผลให้เซลล์มีการเจริญเติบโต มีการแบ่งตัวเพื่อเพิ่มจำนวนเซลล์ รวดเร็ว และมากกว่าปกติ ดังนั้น จึงอาจทำให้เกิดก้อนเนื้อผิดปกติ และในที่สุดก็จะ ทำให้เกิดการตายของเซลล์ในก้อนเนื้อนั้น เนื่องจากขาดเลือดไปเลี้ยงเพราะการ เจริญเติบโตของเลือด ถ้าเซลล์พวกนี้เกิดอยู่ในอวัยวะใดก็จะเรียกชื่อ มะเร็ง ตามอวัยวะนั้น เช่น มะเร็งปอด มะเร็งสมอง มะเร็งเต้านม มะเร็งปาก มดลูก มะเร็ง เม็ดเลือดขาว มะเร็งต่อมน้ำเหลือง และมะเร็งผิวหนัง เป็นต้น

สมบัติของ photosensitizer [4] ต้องเป็นสารประกอบที่บริสุทธิ์ มีความไวต่อแสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 650 นาโนเมตร ไม่มีความเป็นพิษเมื่อไม่ได้รับแสง มีช่วงสภาวะการกระตุ้นที่ยาว เพื่อให้ photosensitization ของออกซิเจนจาก triplet เป็น singlet เกิดขึ้น localize เฉพาะใน tumour cell สามารถละลายในเนื้อเยื่อของร่างกายได้เพื่อไปให้ถึง tumour site ไม่มีผลกระทบต่อส่วนอื่น ๆ ของร่างกาย

2. Molecular electronic device

ใช้ในการผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ รวมถึงสมบัติอื่น ๆ ที่แสดงออกในมุมมองของการใช้ เป็นวัสดุทำเซ็นเซอร์ในเครื่องมือที่ใช้สำหรับการตรวจวัดต่าง ๆ โดยสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานรูปอื่น ๆ ได้ เช่น Zn-porphyrin, Phthalocyanine [5]

อินทรีย์อิเล็กทรอนิกส์ มีพื้นฐานบนโมเลกุลเหล่านั้น ต่างต้องมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ อันเกิดจากพันธะคอนจูเกต (พันธะเดี่ยวสลับคู่ ของคาร์บอน Conjugated Bonds) ซึ่งให้อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ได้ ไกลขึ้นกว่าปกติ จึงทำให้มีการนำไฟฟ้า เช่นเดียวกับโลหะหรือสารกึ่งตัวนำทั้งหลาย ซึ่งสามารถ ปรับแต่งคุณสมบัติเชิงแสง หรือไฟฟ้า ของโมเลกุลของสารอินทรีย์ประเภทนี้ได้ โดยการเปลี่ยนหมู่แทนที่ที่ต่อกับโครงสร้างหลักของโมเลกุล งานประยุกต์ของอินทรีย์อิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบันนั้น มุ่งความสนใจไปที่วงจรอิเล็กทรอนิกส์แบบอินทรีย์ อุปกรณ์อินทรีย์เปล่งแสง เซลล์สุริยะอินทรีย์ และเซ็นเซอร์อินทรีย์ความพิเศษของพอร์ไฟรินได้ทำให้วงการเซ็นเซอร์โมเลกุลให้ความสนใจ

ในความสามารถของวัสดุชนิดนี้ ในการนำมาใช้ประโยชน์ เป็นเซ็นเซอร์ตรวจสอบโมเลกุล โดยเฉพาะสำหรับการตรวจวัดพวกสารอินทรีย์ระเหยง่าย สำหรับงานเชิงวิศวกรรม ในการสร้างอุปกรณ์นั้นปัจจุบันมีความก้าวหน้า แต่ในแง่ขององค์ความรู้

พื้นฐาน เกี่ยวกับลักษณะ โครงสร้าง พลวัต และอันตรกิริยา ของพอร์ไฟรินกับสารที่จะตรวจสอบนั้น ยังไม่ค่อยเป็นที่แน่ชัดว่า มีลักษณะอย่างไร สันนิษฐานกันว่าสารอินทรีย์เกิดอันตรกิริยา กับ Metalloporphyrin ได้หลายแบบ เช่น เกิดพันธะ π - π กับวง เกิดพันธะการล้อมรอบ (coordinated Bond) กับโลหะทรานสิชันที่อยู่ตรงกลาง เป็นต้น การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่เป็นวง กับโมเลกุลอื่น ๆ มีความซับซ้อน พันธะในการเกาะยึดระหว่างโมเลกุลที่เป็นวง กับโมเลกุลอื่น ก็มีพลวัตสูงอีกด้วย ดังนั้นการเข้าไปศึกษาในแง่พื้นฐาน จะช่วยในด้านวิศวกรรมของการนำเซ็นเซอร์ ไปใช้งานด้วย

3. **Material chemistry** เนื่องจาก มีสมบัติทางแสง และทางไฟฟ้า เช่น hemoprotein, chlorophyll
4. **Catalysis system** ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น
 - a. Iron Porphyrin catalysts ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา hydrogenation ของ ketone
 - b. Ruthenium porphyrin catalysts ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา alkenes aziridination
5. Chelating agent
6. ใช้ในงานด้านสีย้อม
7. Model systems of photochemical reaction centre เช่น chlorophyll
8. Biomimetic models of several enzymes เช่น cytochrome

จากองค์ประกอบพื้นฐานของพอร์ไฟริน ที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับสารที่พบ มากในธรรมชาติชนิดต่างๆ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยหลายฉบับที่พยายาม สังเคราะห์พอร์ไฟรินในรูปแบบที่แตกต่างกัน รวมทั้งการเติมโลหะบางชนิดลงไปในโครงสร้างเพื่อติดตามสมบัติ ที่แตกต่างทั้งสมบัติทางกายภาพ และทางเคมี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเน้นศึกษา การสังเคราะห์พอร์ไฟริน ชนิด tetraphenyl porphyrin และ ติดตามสมบัติที่แตกต่าง กรณี สมบัติทางเคมี เช่น สมบัติทางไฟฟ้าเคมี และ สมบัติการดูดกลืนแสงหรือ การเรืองแสง เมื่อเติม โลหะไอออนลงในโครงสร้าง

ในการติดตามสมบัติทางแสงที่แตกต่างกันของพอร์ไฟริน ซึ่งมีความแตกต่างกันเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงหมู่เกาะในตำแหน่งต่างๆของโครงสร้างพบว่า จะเกิดความสามารถในการจับเกาะต่างกันขึ้นกับโลหะชนิดต่างๆ ดังที่ได้รายงานสมบัติทางแสงและประสิทธิภาพการจับเกาะของโลหะต่อพอร์ไฟริน ชนิดต่างๆในงานวิจัยก่อนหน้า

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจศึกษาการประยุกต์นำสมบัติความสามารถทางแสงและประสิทธิภาพในการจับเกาะที่ต่างกันของพอร์ไฟรินทั้งที่มีอนุพันธ์และพอร์ไฟรินที่ไม่มีอนุพันธ์ มาพัฒนาใช้เป็นสารตรวจจับโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมเช่น ตะกั่ว ปรอท และแคดเมียม ทั้งนี้จากประสิทธิภาพการวาวแสงของพอร์ไฟรินจะแตกต่างไปจากเดิมเมื่อเกิดการจับเกาะกับโลหะเช่น นิกเกิล โคบอลต์ คอปเปอร์ ทั้งนี้การพัฒนาประสิทธิภาพดังกล่าวเพื่อใช้จับโลหะหนัก เช่น ปรอท ตะกั่ว และแคดเมียม น่าจะมีศักยภาพเพื่อพัฒนาในการวิเคราะห์หาโลหะหนักในธรรมชาติได้ โดยมีการตรวจวัดที่มีค่าใช้จ่ายถูกกว่า การวิเคราะห์ด้วยวิธีเดิมๆ เช่น ICP- AES, ICP-MS หรือวิธีทางไฟฟ้าเคมี

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้สำเร็จด้วยดีผู้วิจัยขอขอบพระคุณ สำนักงานสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัยที่ได้กรุณาให้ทุนอุดหนุนการวิจัยแก่โครงการวิจัย นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ที่ให้การสนับสนุนและส่งเสริมงานวิจัยด้วยดีตลอดมา และขอขอบคุณ ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต ผู้ซึ่งเป็นนักวิจัยที่ปรึกษา ที่กรุณาให้คำแนะนำในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนแก้ปัญหาต่างๆอันเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยเป็นอย่างยิ่ง

ผศ.ดร. สุภากร บุญยยืน

ผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	a
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	c
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร	d
กิตติกรรมประกาศ	k
สารบัญ	l
สารบัญตาราง	m
สารบัญภาพ	n
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	5
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม	
2.1 นิกเกิลฟอสฟีน	8
2.1 พอร์ไพริน	15
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมี และวัสดุที่ใช้ในงานวิจัย	21
3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	22
3.3 วิธีการทดลอง	22
บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 การศึกษานิกเกิลฟอสฟีน	23
4.2 การศึกษาพอร์ไพรินและอนุพันธ์	28
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	33
5.1.1 การศึกษา สารประกอบนิกเกิลฟอสฟีน	33
5.1.2 การศึกษา สารประกอบพอร์ไพริน และอนุพันธ์	33
เอกสารอ้างอิง	34
ภาคผนวก	36

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ผลการทดลองของปฏิกิริยา 2 : 1 coupling reaction ของ vinyl Grignard reagents กับ cyclic ethers	11
1.2 ผลการทดลองของปฏิกิริยา 2 : 2 coupling reaction ของ vinyl Grignard reagents กับ chlorosilanes	12
1.3 ผลการทดลองของปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl bromide กับ phenyl boronic acid	13
1.4 ผลการทดลองของปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid	13
1.5 ผลการทดลองของปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ phenyl boronic acid	14
1.6 ผลการทดลองของปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid	14
4.1 ร้อยละผลผลิตของสารประกอบที่เตรียมได้ NO stretching frequency และลักษณะผลิตภัณฑ์	23
4.2 ข้อมูลของ ^1H NMR spectroscopy ของ TPP และอนุพันธ์	28
4.3 ข้อมูลของ ^1H NMR spectroscopy ของ เมทัลโลพอร์ไฟริน (Zn และ Ni) บางชนิด	28
4.4 ข้อมูลของ ^1H NMR spectroscopy ของ TCP และ MTCP	29
4.5 ค่าการดูดกลืน uv-vis spectroscopy และการวาวแสง fluorescence spectroscopy ของ TPP และอนุพันธ์	30
4.6 ค่า การดูดกลืนและการวาวแสงของ TPP และอนุพันธ์รวมทั้งเมทัลโลพอร์ไฟรินบางชนิดในตัวทำละลาย DMF	31

สารบัญภาพ

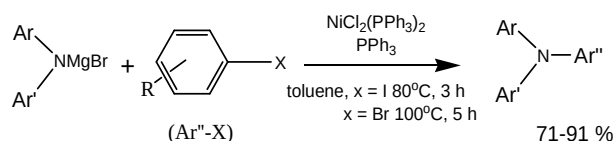
แผนภาพที่	หน้า
แผนภาพที่ 1 ปฏิกริยานิคเกิลฟอสฟีน	1
แผนภาพที่ 2 โครงสร้างพอร์ไฟริน	3
แผนภาพที่ 3 โครงสร้างพอร์ไฟรินในธรรมชาติ	4
 รูปที่	
1.2 ปฏิกริยาการ allene - aldehyde coupling	8
1.3 ปฏิกริยาการ alkyne - aldehyde coupling	8
1.4 โครงสร้างของ $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	9
1.5 โครงสร้างของ $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$	9
1.6 coupling reaction ของ vinyl Grignard reagents กับ cyclic ethers	9
1.7 coupling reaction ของ vinyl Grignard reagents กับ chlorosilanes	9
1.8 ปฏิกริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl bromide กับ phenyl boronic acid	10
1.9 ปฏิกริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid	10
1.10 ปฏิกริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ phenyl boronic acid	10
1.11 ปฏิกริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid	11
2.1 การสังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin โดย Rothmund Method	16
2.2 การสังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin โดย Adler Longo Method	16
2.3 การสังเคราะห์ Meso-tetraphenylporphyrin โดย Lindsey Method	17
4.1 แสดง uv-vis spectra	24
4.2 uv-vis spectra ของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7	24
4.3 ^1H - NMR spectra ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$	25
4.4 uv-vis spectra ของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7	26
4.5 ^1H - NMR spectra ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$	26
4.6 ^1H NMR spectra ของ (a) $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (X= Br 2, I 3, SCN 4) และ (b) $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$	27
4.7 แสดงตำแหน่ง โปรตรอนของ TCP	29
4.8 แสดงการวาวแสงของ TPP และ อนุพันธ์ในตัวทำละลาย DMF	30
4.9 แสดงผลการทดลองเมื่อควบคุมชนิดของลิแกนด์ให้คงที่เป็น TMP	31
4.10 แสดงการวาวแสงของเหล็กไอออนต่อพอร์ไฟรินชนิดต่างๆในตัวทำละลาย DMF	32

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

นิกเกิลมักถูกใช้งานทั่วไปในงานด้าน organic chemistry และในระบบอุตสาหกรรมในฐานะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ในปฏิกิริยาการเกิด oligomerization ของ butadiene เมื่อปี 2005 nickel biscyclo-octadiene ได้ถูกจดสิทธิบัตรในประเทศสหรัฐอเมริกาในฐานะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา oligomerization ของ olefin¹ เมื่อมองย้อนไปถึงจุดเริ่มต้นของการสังเคราะห์สาร nickel complexes ได้เริ่มต้นที่การเตรียม $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ซึ่งเป็นสารที่อันตราย และมีความเป็นพิษสูงแต่ในระยะต่อมาได้มีการพัฒนาสังเคราะห์ nickel ชนิดต่างๆ ขึ้นมามากมาย โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือการเตรียมสาร organonickel นี้เพื่อใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ต่างๆ เช่น nickel catalyzed coupling กับ vinyl halide เนื่องจากประสิทธิภาพของการทำงานที่น่าประทับใจของสารดังกล่าวจึงทำให้งานวิจัยด้านการสังเคราะห์ organonickel complexes หรือ สารประกอบของ nickel ได้รับความนิยมและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง²⁻⁵

ตัวอย่างที่ได้เสนอนี้เป็นการใช้ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในแผนภาพที่ 1 ปฏิกิริยานี้ได้ถูกเสนอโดย Chen Chen และ Lian-Ming Yang⁶ นักวิทยาศาสตร์ชาวจีนในปี 2005 โดยมากมักพบว่า การต่อเชื่อมพันธะระหว่าง ไนโตรเจนและคาร์บอนโดยเฉพาะคาร์บอนในวงเบนซีนเกิดขึ้นได้ยาก แต่จากปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นี้ทำให้พันธะดังกล่าวน่าจะเกิดขึ้นได้



แผนภาพที่ 1

ยิ่งไปกว่านั้น nickel halide ยังเป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่น่าจับตามองยิ่งขึ้นในยุคปัจจุบัน ดังมีรายงานในปี 2006 โดย Julien Patrignet และคณะ⁷ ว่าการใช้ nickel ที่มีหมู่ halide อยู่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวและทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ในปริมาณมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังช่วยในการสังเคราะห์แยก isomer โดยเฉพาะสารกลุ่ม 1,3dols ซึ่งเป็นสารกลุ่มที่สำคัญใน bioactive amides เช่นใน polypropionate natural products ในปีเดียวกัน Yoshiaki Nakao และคณะ⁸ ได้รายงานถึงการเกิด Arylcyanate ของ alkynes โดยใช้ nickel halide $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งให้ผลิตภัณฑ์มากกว่า 80 %

การเปลี่ยนหมู่ halide จะยังส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนในสารประกอบ nickel complexes จากผลการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะทำให้เกิดแนวโน้มที่เรียกว่า inverse halide order ซึ่งคือความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของธาตุกลุ่ม halide ไม่เป็นไปตามสมมติฐานที่ใช้คุณสมบัติ electronegativity ทำให้ ฟลูออรีน และคลอรีน มีความสามารถในการให้อิเล็กตรอนได้ดีกว่า โบรมีน และไอโอดีน ตามลำดับ โดยสมบัติดังกล่าวได้ถูกรายงานโดย N.G. Connelly⁹ และ M. Tilset¹⁰ ในปี 1999 และ 1998 ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาเตรียม สารประกอบ nickel phosphine ที่มี halide ชนิดต่างๆเป็นหมู่เกาะแล้วศึกษาสมบัติต่างๆที่แตกต่างกัน โดยเน้นคุณสมบัติของการถ่ายเทอิเล็กตรอน ยิ่งไปกว่านั้นในงานวิจัยนี้ยังสนใจอิทธิพลของการเปลี่ยนหมู่ halide เป็น thiocyanate และ cyanate ด้วยนอกจากนี้โครงสร้างผลึกของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ยังจะได้ถูกศึกษาเปรียบเทียบกับสารประกอบ nickel ที่เกาะกับ ligand แบบ square planar ด้วย การแทนที่ PPh_3 หนึ่งหมู่ด้วย NO อาจจะแสดงผลที่แตกต่างกันออกไปโดยสมบัติที่เปลี่ยนไปนั้นอาจจะนำมาซึ่งความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต่อไปได้ สารประกอบทุกตัวที่เตรียมได้จะถูกศึกษาด้วย IR, NMR และ UV-Vis spectroscopy รวมทั้งเทคนิค ESR spectroscopy และ Cyclic Voltammetry (CV) จะถูกใช้เป็นเครื่องมือในการตรวจสอบสมบัติการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่จะศึกษาในสารประกอบบางตัวที่เตรียมได้ ยิ่งไปกว่านั้นนักศึกษารังนี้ยังสนใจที่จะเตรียม ligand ชนิด porphyrin และสารอนุพันธ์ของ porphyrin เช่น

tetraphenyl porphyrin เพื่อศึกษาสมบัติของ ligand แต่ละชนิดก่อนแล้วจะทำการเติมโลหะชนิดต่างๆ ลงในช่องว่างกลางวง porphyrin โดยโลหะที่ศึกษานี้จะรวมถึง nickel ด้วย โดยข้อมูลที่ได้ถูกนำไปเปรียบเทียบกับ nickel complexes ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะชนิดที่มีการจับแบบ square planar

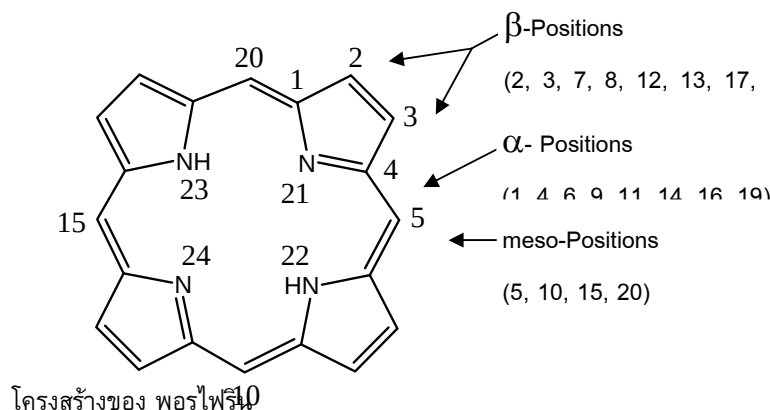
ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัยนั้นนอกจากจะได้องค์ความรู้ใหม่ๆ ที่เป็นประโยชน์แก่งานด้านอุตสาหกรรมเคมีที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด nickel complexes โดยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยา และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพสูงขึ้นแล้ว ยังจะได้ ligand ที่อาจจะมีศักยภาพในการจับกับโลหะชนิดต่างๆ ได้และจะนำไปประยุกต์ใช้กับงานวิจัยด้านเคมีวิเคราะห์ได้ในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

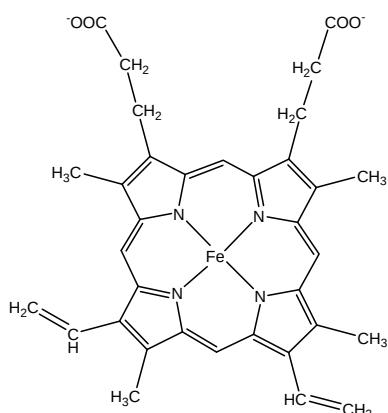
1. US 6,951,831, 4 Oct 2005, IFP, Rueil Malmaison, France.
2. D. M. Goodgame, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1979, **616**, 5909.
3. S.S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.*, 1979, **56**, 170.
4. R. D. Feltham, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 116.
5. D. T. Richens, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1982, 1621.
6. Y. Nakao, S. Oda, A. Yada, T. Hiayama, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 7567.
7. J. Patrignet, T. Roisnel, R. Gree, *Tetrahedron Lett*, 2006, 47, 7745.
8. C. Chen, L-M. Yang, *Org. Lett.* 2005, 7, 2209.
9. M. Bartlett, S. Carfon, N. G. Connelly, D. J. Harding, D. Hayward, A. G. Orpen, C. D. Ray and P. H. Rieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1999, 12403.
10. M. Tilset, J. R. Hamon and P. Hamon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 765.

พอร์ไฟริน porphyrin

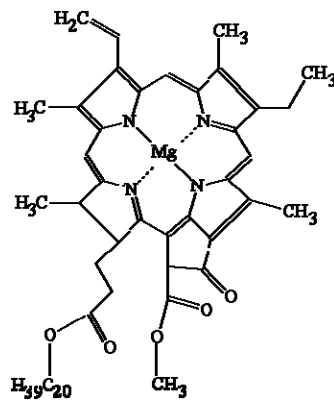
พอร์ไฟริน Porphyrin เป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่ ซึ่ง พอร์ไฟริน porphyrin มาจากคำว่า "pupple" เป็นภาษากรีก แปลว่า สีม่วง มีโครงสร้างประกอบด้วยวงไพโรล pyrrole จำนวน 4 หน่วย แต่ละหน่วยเชื่อมต่อกันด้วย methane bridge (=CH-) ดังรูปที่ 1.1 มีทั้งหมด 22π electrons แต่มีเพียง 18π electrons เท่านั้นที่เกิดการ delocalize ได้ ตาม [Hückel's rule](#) ($4n + 2\pi$ electrons) จึงทำให้โมเลกุลมีความเป็น aromatic [1-2]



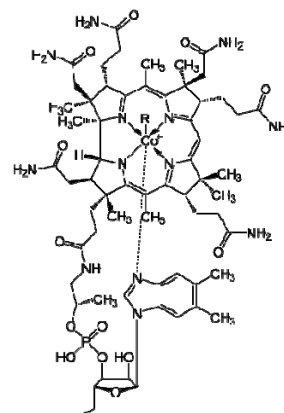
พอร์ไฟรินพบได้มากตามธรรมชาติทั้งในพืชและสัตว์มีความสำคัญต่อระบบเซลล์ของสิ่งมีชีวิต กล่าวคือพอร์ไฟรินเป็นโครงสร้างหลักของฮีม heme ในฮีโมโกลบิน(hemoglobin) ของสัตว์ชั้นสูง และในไมโอโกลบิน myoglobin ของสัตว์ชั้นต่ำ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการขนส่งออกซิเจนในสิ่งมีชีวิต พอร์ไฟริน ยังเป็นโครงสร้างหลักของ วิตามิน บี 12 ที่มีตามอวัยวะต่างๆ ของสิ่งมีชีวิตต่างๆ เช่นในตับ หรือลำไส้ใหญ่ และยังเป็นโครงสร้างของเอนไซม์ ที่มีหน้าที่ในการสลายกรดไขมัน ฮอร์โมน และช่วยในการกำจัดสารพิษออกจากร่างกาย เช่น เอนไซม์ cytochrome P 450 monooxygenase ส่วนในพืชจะเป็นพวกที่มีเม็ดสี pigment โดยเฉพาะ ที่มีสีเขียว เช่น คลอโรฟิลล์(chlorophyll) และ คลอโรทิน(chlorin) ที่ใช้ในการสังเคราะห์แสง นอกจากนี้พอร์ไฟริน ยังเป็นโครงสร้างหลักของ cytochrome ที่ใช้ในการขนส่งอิเล็กตรอนในกระบวนการหายใจของแบคทีเรีย ยีสต์ พืช และสัตว์ เป็นต้น [1]



โครงสร้างของ Heme



โครงสร้างของ Chlorophyll



โครงสร้างของวิตามิน บี 12

สมบัติและการนำไปประยุกต์ใช้งานของพอร์ไฟริน

พอร์ไฟริน และอนุพันธ์ เป็นโมเลกุลที่มีลักษณะเป็นวง (Macrocyclic Molecule) ที่มีความพิเศษตรงที่มีคาร์บอนพันธะเดี่ยวสลับคู่ เชื่อมต่อกันครบวงซึ่งทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าในโมเลกุล และเนื่องจาก อันตรกิริยาแบบ π - π ระหว่างโมเลกุล จึงทำให้สามารถจัดเรียงตัวในลักษณะซ้อนทับ มีผลทำให้เกิดการกระโดด ของอิเล็กตรอนข้ามไปมาได้ จึงเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ในระดับหนึ่ง นอกจากนั้น มันยังสามารถเกิด อันตรกิริยากับ โมเลกุลอินทรีย์ได้หลายชนิด การที่พอร์ไฟรินมีไอออนของโลหะทรานซิชัน (Transition Metal) เกาะยึดอย่างแน่นตรงกลางวง ทำให้การเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่น ยิ่งซับซ้อนมากขึ้นพอร์ไฟริน ที่มีโลหะตรงกลางแตกต่างกัน มีคุณสมบัติในการเกิดอันตรกิริยา กับโมเลกุลอื่น ๆ แตกต่างกันไป ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงหมู่แทนที่ด้านข้างของวง ก็ทำให้สมบัติของพอร์ไฟริน เปลี่ยนไปด้วยเช่นกัน ทั้งอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่น ๆ สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติเชิงแสง และสมบัติเชิงไฟฟ้า [2]

จากสมบัติที่น่าสนใจของพอร์ไฟรินเช่น ทำให้มีการ เลียนแบบและดัดแปลงพฤติกรรมของสารชีวโมเลกุล ของสารประกอบต่าง ๆ ในธรรมชาติ ทั้งด้าน การถ่ายเทอิเล็กตรอน และ การถ่ายเทพลังงาน รวมทั้งแสดงสมบัติ การเป็นสรกึ่งตัวนำ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. Photodynamic therapy (PDT)

การนำสมบัติของพอร์ไฟริน มาใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์ คือ รักษาโรคมะเร็งหรือที่เรียกว่า Photodynamic therapy ซึ่งเป็นวิธีการใหม่ที่สามารถฆ่า tumour cell ได้ และมีความจำเพาะเจาะจงโดยพอร์ไฟรินมีความว่องไวต่อแสงและทำให้เกิดปฏิกิริยา photodynamic ได้ ในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ ทำให้ทำลายเซลล์มะเร็งได้ทั้งในมนุษย์และสัตว์ ซึ่งผลการศึกษาสำเร็จครั้งแรกในปี 1976 [3]

มะเร็ง คือ กลุ่มของโรคที่เกิดเนื่องจากเซลล์ของร่างกายมีความผิดปกติ ที่ DNA หรือสารพันธุกรรม ส่งผลให้เซลล์มีการเจริญเติบโต มีการแบ่งตัวเพื่อเพิ่มจำนวนเซลล์ รวดเร็ว และมากกว่าปกติ ดังนั้น จึงอาจทำให้เกิดก้อนเนื้อผิดปกติ และในที่สุดก็จะ ทำให้เกิดการตายของเซลล์ในก้อนเนื้อนั้น เนื่องจากขาดเลือดไปเลี้ยงเพราะการ เจริญเติบโตของเลือด ถ้าเซลล์พวกนี้เกิดอยู่ในอวัยวะใดก็จะเรียกชื่อ มะเร็ง ตามอวัยวะนั้น เช่น มะเร็งปอด มะเร็งสมอง มะเร็งเต้านม มะเร็งปาก มดลูก มะเร็ง เม็ดเลือดขาว มะเร็งต่อมน้ำเหลือง และมะเร็งผิวหนัง เป็นต้น

สมบัติของ photosensitizer [4] ต้องเป็นสารประกอบที่บริสุทธิ์ มีความว่องไวต่อแสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 650 นาโนเมตร ไม่มีความเป็นพิษเมื่อไม่ได้รับแสง มีช่วงสภาวะการกระตุ้นที่ยาว เพื่อให้ photosensitization ของออกซิเจนจาก triplet เป็น singlet เกิดขึ้น localize เฉพาะใน tumour cell สามารถละลายในเนื้อเยื่อของร่างกายได้เพื่อไปให้ถึง tumour site ไม่มีผลกระทบต่อส่วนอื่น ๆ ของร่างกาย

2. Molecular electronic device

ใช้ในการผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ รวมถึงสมบัติอื่น ๆ ที่แสดงออกในมุมมองของการใช้ เป็นวัสดุทำเซ็นเซอร์ในเครื่องมือที่ใช้สำหรับการตรวจวัดต่าง ๆ โดยสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานรูปอื่น ๆ ได้ เช่น Zn-porphyrin, Phthalocyanine [5]

อินทรีย์อิเล็กทรอนิกส์ มีพื้นฐานบนโมเลกุลเหล่านั้น ต่างต้องมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ อันเกิดจากพันธะคอนจูเกต (พันธะเดี่ยวสลับคู่ ของคาร์บอน Conjugated Bonds) ซึ่งให้อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ได้ ไกลขึ้นกว่าปกติ จึงทำให้มีการนำไฟฟ้า เช่นเดียวกับโลหะหรือสารกึ่งตัวนำทั้งหลาย ซึ่งสามารถ ปรับแต่งคุณสมบัติเชิงแสง หรือไฟฟ้า ของโมเลกุลของสารอินทรีย์ประเภทนี้ได้ โดยการเปลี่ยนหมู่แทนที่ที่ต่อกับโครงสร้างหลักของโมเลกุล งานประยุกต์ของอินทรีย์อิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน นั้น มุ่งความสนใจไปที่วงจรรีเลย์ทรอนิกส์แบบอินทรีย์ อุปกรณ์อินทรีย์เปล่งแสง เซลล์สุริยะอินทรีย์ และเซ็นเซอร์อินทรีย์ ความพิเศษของพอร์ไฟรินได้ทำให้วงการเซ็นเซอร์โมเลกุลให้ความสนใจ

ในความสามารถของวัสดุชนิดนี้ ในการนำมาใช้ประโยชน์ เป็นเซ็นเซอร์ตรวจสอบโมเลกุล โดยเฉพาะสำหรับการตรวจวัดพวกสารอินทรีย์ระเหยง่าย สำหรับงานเชิงวิศวกรรม ในการสร้างอุปกรณ์นั้นปัจจุบันมีความก้าวหน้า แต่ในแง่ขององค์ความรู้พื้นฐาน เกี่ยวกับลักษณะ โครงสร้าง พลาวัต และอันตรกิริยา ของพอร์ไฟรินกับสารที่จะตรวจสอบนั้น ยังไม่ค่อยเป็นที่แน่ชัดว่า มีลักษณะอย่างไร สันนิษฐานกันว่าสารอินทรีย์เกิดอันตรกิริยา กับ Metalloporphyrin ได้หลายแบบ เช่น เกิดพันธะ π - π กับวง เกิดพันธะการล้อมรอบ (coordinated Bond) กับโลหะทรานซิชันที่อยู่ตรงกลาง เป็นต้น การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่เป็นวง กับโมเลกุลอื่น ๆ มีความซับซ้อน พันธะในการเกาะยึดระหว่างโมเลกุลที่เป็นวง กับโมเลกุลอื่น ก็มีพลวัตสูงอีกด้วย ดังนั้นการเข้าไปศึกษาในแง่พื้นฐาน จะช่วยในด้านวิศวกรรมของการนำเซ็นเซอร์ ไปใช้งานด้วย

3. Material chemistry เนื่องจาก มีสมบัติทางแสง และทางไฟฟ้า เช่น hemoprotein, chlorophyll

4. Catalysis system ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น

a. Iron Porphyrin catalysts ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา hydrogenation ของ ketone

b. Ruthenium porphyrin catalysts ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา alkenes aziridination

5. Chelating agent

6. ใช้ในงานด้านสีย้อม

7. Model systems of photochemical reaction centre เช่น chlorophyll

8. Biomimetic models of several enzymes เช่น cytochrome

จากองค์ประกอบพื้นฐานของพอร์ไฟริน ที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับสารที่พบ มากในธรรมชาติชนิดต่างๆ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยหลายฉบับที่พยายาม สังเคราะห์พอร์ไฟรินในรูปแบบที่แตกต่างกัน รวมทั้งการเติมโลหะบางชนิดลงไปในโครงสร้างเพื่อติดตามสมบัติ ที่แตกต่างทั้งสมบัติทางกายภาพ และทางเคมี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเน้นศึกษา การสังเคราะห์พอร์ไฟริน ชนิด

tetraphenyl porphyrin และ ติดตามสมบัติที่แตกต่าง กรณี สมบัติทางเคมี เช่น สมบัติทางไฟฟ้าเคมี และ สมบัติการดูดกลืนแสงหรือ การเรืองแสง เมื่อเติม โลหะไอออนลงในโครงสร้าง

ในการติดตามสมบัติทางแสงที่แตกต่างกันของพอร์ไฟริน ซึ่งมีความแตกต่างกันเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงหมู่เกาะในตำแหน่งต่างๆของโครงสร้างพบว่า จะเกิดความสามารถในการจับเกาะต่างกันขึ้นกับโลหะชนิดต่างๆ ดังที่ได้รายงานสมบัติทางแสงและประสิทธิภาพการจับเกาะของโลหะต่อพอร์ไฟริน ชนิดต่างๆในงานวิจัยก่อนหน้านี้

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจศึกษาการประยุกต์นำสมบัติความสามารถทางแสงและประสิทธิภาพในการจับเกาะที่ต่างกันของพอร์ไฟรินทั้งที่มีอนุพันธ์และพอร์ไฟรินที่ไม่มีอนุพันธ์ มาพัฒนาใช้เป็นสารตรวจจับโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมเช่น ตะกั่ว ปรอท และ แคดเมียม ทั้งนี้จากประสิทธิภาพการวาวแสงของพอร์ไฟรินจะแตกต่างไปจากเดิมเมื่อเกิดการจับเกาะกับโลหะเช่น นิกเกิล โคบอลต์ คอปเปอร์ ทั้งนี้การพัฒนาประสิทธิภาพดังกล่าวเพื่อใช้จับโลหะหนัก เช่น ปรอท ตะกั่ว และแคดเมียม น่าจะมีศักยภาพเพื่อพัฒนาในการวิเคราะห์หาโลหะหนักในธรรมชาติได้ โดยมีการตรวจวัดที่มีค่าใช้จ่ายถูกกว่า การวิเคราะห์ด้วยวิธีเดิมๆ เช่น ICP- AES, ICP-MS หรือวิธีทางไฟฟ้าเคมี

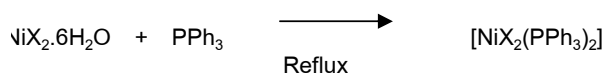
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) ศึกษาวิธีการขั้นตอนการสังเคราะห์และการตรวจสอบ nickel complexes ชนิดต่างๆ
- 2) ศึกษาอิทธิพลของการเปลี่ยนหมู่ halide บางชนิดบนลิแกนด์ทั้งสองชนิดที่เตรียมได้
- 3) ศึกษาสมบัติของการถ่ายเทอิเล็กตรอนของสารประกอบ nickel ที่เตรียมได้
- 4) สังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดใหม่ๆ และทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา
- 5) ศึกษาวิธีการขั้นตอนการสังเคราะห์ porphyrin ชนิดต่างๆ
- 6) ศึกษาอิทธิพลของการเติมไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ลงในวง porphyrin และเปรียบเทียบผลกับ nickel complexes ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. การสังเคราะห์ nickel bishalide phosphine complexes $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{halide and SCN}$)

สองคล่องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ โดย D. M. Goodgame ขั้นตอนนี้จะเริ่มจากการเตรียม nickel halide $[\text{NiX}_2]$ และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกับ phosphine, PPh_3 ในตัวทำละลายชนิด THF/EtOH สารที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยล้างด้วย EtOH เย็นและทำการตกผลึกซ้ำอีกรอบใน THF/hexane สารที่ได้จะถูกนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ



D. M. Goodgame, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1979, **616**, 5909.

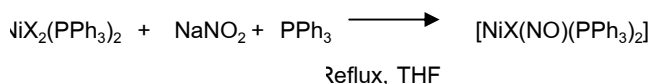
2. การตรวจสอบปริมาณและคุณภาพของ $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ที่เตรียมได้

สาร nickel complexes ที่เตรียมได้จะถูกนำมาตรวจสอบปริมาณ CHN และหาปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้ และศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น UV-Vis NMR IR spectroscopy X-Ray (แล้วแต่กรณีที่เตรียมได้ผลึกเหมาะสม) สำหรับกรณี ESR spectroscopy จะทำการศึกษาเฉพาะกรณีสารที่เตรียมได้มีสมบัติเป็น paramagnetic เท่านั้น

3. การสังเคราะห์ $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{halide and SCN}$)

สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า โดย R. D. Feltham

เริ่มต้นจากการนำสาร $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ ที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยาแทนที่หมู่ halide ด้วย หมู่ไนโตรซิล โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง สารตั้งต้นดังกล่าว กับ potassium nitrite ในตัวทำละลาย THF ที่มี PPh_3 อยู่ในปริมาณมากเกินพอ เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวช่วยในกระบวนการออกซิเดชัน nitrite ให้เกิดเป็น nitrosyl ก่อนแทนที่ halide แล้วได้เป็น $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ สารที่เตรียมได้จะถูกนำมาทำให้บริสุทธิ์ก่อนนำไปตรวจสอบปริมาณ CHN และศึกษาสมบัติต่างๆ เช่นเดียวกันกับ กรณี $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$



R. D. Feltham, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 116.

4. การทดสอบสมบัติทาง การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ nickel complexes ที่เตรียมได้

สารที่เตรียมได้จะถูกนำมาทดสอบใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การต่อเชื่อมพันธะระหว่าง ไนโตรเจน และคาร์บอนโดยเฉพาะ คาร์บอนในวงเบนซีน โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะศึกษาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และมี toluene เป็นตัวทำละลายในเบื้องต้น (ตัวอย่างดังแสดงในแผนภาพที่ 1)

5. สังเคราะห์ porphyrin

สาร porphyrin เป็นสารที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในทางการแพทย์ เช่นใช้ในการรักษาโรคมะเร็ง (photodynamic therapy) สารกลุ่มนี้เป็นสารที่มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่และเป็นโครงสร้างที่ประกอบด้วย pyrrol 4 units แต่ละหน่วยเชื่อมกันด้วย methane bridge โดยมีทั้งหมด 22- π electron นอกจากนี้โครงสร้างแบบ porphyrin ยังสามารถพบได้ในธรรมชาติทั้งในพืช และสัตว์โดยมีความสำคัญต่อ biological process ในเซลล์สิ่งมีชีวิต

Octamethyl porpyrin จะถูกสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาระหว่าง pyrrol และ acetone ในสภาวะที่เป็นกรดอย่างรุนแรง ที่อุณหภูมิ ต่ำ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกล้างด้วย acetone เย็นก่อนที่จะนำไปศึกษาต่อ

Tetraphenyl porphyrin (TPP) ได้มีวิธีการเตรียมได้หลายวิธีแต่สำหรับวิธีที่จะใช้ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้จะทำปฏิกิริยาระหว่าง pyrrol และ benzaldehyde ในตัวทำละลายเป็น propionic acid และให้ความร้อนแก่ระบบ เป็นเวลา ประมาณ 30 นาที สาร TPP ที่เตรียมได้ จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการแยกด้วย column chromatography โดยมี silica gel เป็น solid phase และ dichloromethane/hexane ทำหน้าที่เป็น mobile phase สาร TPP ที่บริสุทธิ์แล้วจะถูกนำมาหาปริมาณ และศึกษาสมบัติต่างๆ ก่อนเพื่อเปรียบเทียบกับ Octmethyl porphyrin ที่เตรียมได้ในตอนต้น

อนุพันธ์อื่นๆ ของ porphyrin จะได้ถูกศึกษาและเตรียมในวิธีที่แตกต่างกันแล้วจึงนำมาศึกษาสมบัติต่างๆ ที่อาจจะแตกต่างกัน เมื่อเติม โลหะชนิดต่างๆ กัน

6. การเติมโลหะบางชนิดใน porphyrin และอนุพันธ์ของ porphyrin ที่เตรียมได้

Porphyrin ที่เตรียมได้ ในเบื้องต้น จะถูกนำมาละลายใน THF และเติม metal acetate (metal = Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr and V) และให้ความร้อนเป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์แล้วจึงหยุดปฏิกิริยาโดยจะติดตามปฏิกิริยาโดยเทคนิค UV-Vis และ NMR spectroscopy จากข้อมูลที่ได้นี้จะทำให้เห็นถึงแนวโน้มของโลหะทรานซิชันกลุ่มดังกล่าวที่มีผลต่อ porphyrin แต่ละชนิด

7. การศึกษาเปรียบเทียบผลที่ได้

- 7.1 การเปรียบเทียบผล nickel catalyst complexes ที่มีต่อปฏิกิริยาการต่อเชื่อมพันธะระหว่างไนโตรเจนและคาร์บอนในวงเบนซีน
- 7.2 การเปรียบเทียบผล โครงสร้างที่แตกต่างกันของ nickel complexes ชนิดต่าง ๆ (ในกรณีที่ได้ผลึกที่เหมาะสมต่อ X-ray crystallography)
- 7.3 การเปรียบเทียบผล ประสิทธิภาพการให้และรับอิเล็กตรอนที่แตกต่างกันของ nickel complexes ที่เตรียมได้
- 7.4 การศึกษาแนวทางในการเตรียม porphyrin ชนิดที่ต่างกัน
- 7.5 การเปรียบเทียบผล สมบัติต่างๆ และคุณสมบัติการให้และรับอิเล็กตรอนของ porphyrin ชนิดต่างๆ
- 7.6 การเปรียบเทียบสมบัติ และโครงสร้างที่เหมือน และต่างกันของ nickel complexes ที่เตรียมได้ และ nickel porphyrin complexes

7.7 การเปรียบเทียบผล และประสิทธิภาพในการเกาะระหว่าง โลหะชนิดต่างๆเมื่อ porphyrin ชนิดที่ต่างกัน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

มีการใช้องค์ความรู้ด้านการวิจัย เพื่อ สามารถนำไปพัฒนาต่อยอดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ในอนาคต สามารถเผยแพร่ข้อมูลโดยตีพิมพ์ในวารสารระดับชาติ เช่น วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ทั้งภาษาไทยและ ภาษาอังกฤษ ผลงานที่ศึกษาได้จะได้จดสิทธิบัตรในดานกระบวนการผลิต สามารถได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูง เข้าใจในกระบวนการทางเคมีของสารประกอบกลุ่มนิกเกิล

บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม

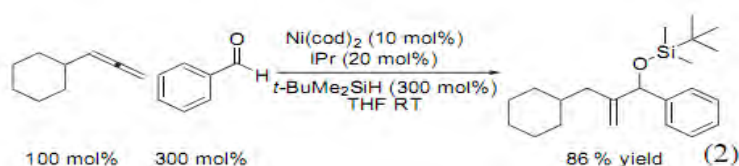
2.1 นิกเกิลฟอสฟีน

จากการที่โลหะนิกเกิลมีราคาถูก รู้จักกันอย่างแพร่หลาย จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ มากมาย กว่า 65% ของการใช้นิกเกิลในโลกตะวันตกนั้นเป็นการใช้ทำสแตนเลสสตีล , 12% ใช้ในการทำซูเปอร์อัลลอยด์ อีก 23% เป็นการใช้ทำโลหะอัลลอยด์ ถ่านชาร์จ ทำเหรียญ ประเทศที่บริโภคนิกเกิลมากที่สุดคือ ญี่ปุ่น ซึ่งใช้ 169,600 ตันต่อปี (ข้อมูลปี 2005)

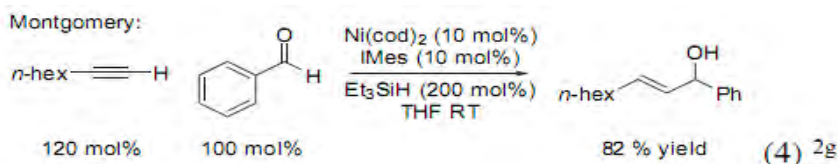
การนำนิกเกิลไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ได้แก่:

- สแตนเลสสตีล และอัลลอยด์กันสนิมชนิดต่างๆ
- ใช้ในการทำเกราะ และ burglar-proof vaults
- เป็นส่วนผสมของโลหะ Alnico เพื่อใช้ในการทำแม่เหล็ก
- Monel metal ซึ่งเป็นส่วนผสมระหว่างทองแดงและนิกเกิล มีคุณสมบัติป้องกันการผุกร่อนได้ดีเยี่ยม นำไปใช้ในการผลิตใบพัดเรือ, เครื่องจักร และท่อในอุตสาหกรรมเคมี
- ใช้ผลิต shape memory alloys ซึ่งใช้ในการหุ่นยนต์บางชนิด
- ถ่านชาร์จ เช่น ถ่านนิกเกิลเมทัลไฮไดรด์ (nickel metal hydride) และถ่านแบบนิกเกิลแคดเมียม (nickel cadmium)
- ทำเหรียญกษาปณ์ โดยในประเทศอเมริกาและแคนาดา ใช้นิกเกิลเป็นส่วนผสมในการผลิตเหรียญ 5 เซ็นต์
- ไนตินอล หรือ โลหะผสมนิกเกิล-ไทเทเนียม ใช้ประโยชน์ในงานด้านยานอวกาศ ในอุปกรณ์ทางการแพทย์ ซึ่ง ไนตินอล สามารถเปลี่ยนรูปร่างได้และกลับคืนสู่รูปร่างเดิมได้ โดยการให้ความเย็นหรือร้อน

อีกทั้งยังมีการประยุกต์ใช้อีกอย่างหนึ่งที่สำคัญของนิกเกิล นั่นก็คือ การนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่นในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของน้ำมันพืช ใช้ Raney nickel เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการ olefin polymerization หรือ oligomerization ปฏิกิริยาการ coupling ของ allene - aldehyde และ alkyne - aldehyde ใช้ $\text{Ni}(\text{cod})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยมากจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิล

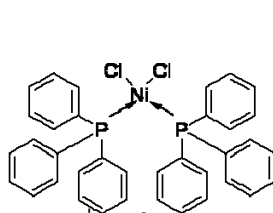
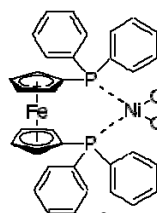


รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาการ allene - aldehyde coupling



รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาการ alkyne - aldehyde coupling

สารประกอบของนิกเกิล มีหลายรูปแบบ ตั้งแต่รูปที่ง่ายที่สุด คือ NiCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ จนมาถึงรูปที่ซับซ้อนขึ้น เช่น $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ซึ่งมี triphenylphosphine ligand (PPh_3) มาเกาะที่นิกเกิล นิกเกิลมี oxidation state เป็น +2 (รูปที่ 1.4) หรือ $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ซึ่งมี bistrisphenylphosphinoferrocene ligand มาเกาะแทน และยังคงมี oxidation state เป็น +2 อยู่ (รูปที่ 1.5)

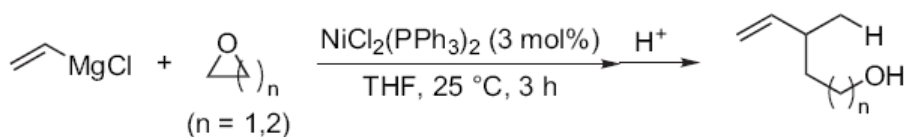
รูปที่ 1.4 โครงสร้างของ $\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ รูปที่ 1.5 โครงสร้างของ Ni(dppf)Cl_2

จากการที่นิกเกิลคอมเพล็กซ์มีราคาถูก รู้จักกันอย่างแพร่หลาย มีการนำมาใช้งานกันอย่างกว้างขวางทั้งในห้องปฏิบัติการ และระดับอุตสาหกรรม อีกทั้งยังมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่มากมายและหลากหลาย นิกเกิลคอมเพล็กซ์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจศึกษา เพื่อดูความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิลคอมเพล็กซ์ที่หลากหลาย อีกทั้งยังเป็นการหาวิธีที่จะสังเคราะห์สารต่างๆ ให้มีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ นำไปถึงการประยุกต์ใช้ต่อในงานระดับอุตสาหกรรม เพื่อเกิดประโยชน์ต่อไป

การเร่งปฏิกิริยา Grignard reaction ด้วยนิกเกิลคอมเพล็กซ์

1. ปฏิกิริยาระหว่าง vinyl Grignard reagents กับ cyclic ethers

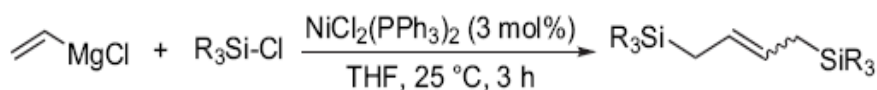
ผสม cyclopentene oxide 1.0 mmol กับ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.03 mmol แล้วเติม vinyl magnesium chloride 2.2 mmol ซึ่งอยู่ในตัวทำละลาย THF ที่ 25 องศาเซลเซียส แล้วนำไป stirring 3 ชม. จากนั้นเติม 1N HCl แล้วสกัดสารละลายที่ได้ด้วย ether นำสารละลายชั้นอินทรีย์ไปกำจัดน้ำออกด้วย MgSO_4 แล้วระเหยตัวทำละลาย จะได้ ผลิตภัณฑ์ นำไปทำให้บริสุทธิ์ ด้วยการทำ column chromatography โดยมีการเกิดปฏิกิริยาตามสมการดังนี้



รูปที่ 2.1 2 : 1 coupling reaction ของ vinyl Grignard reagents กับ cyclic ethers

2. ปฏิกิริยาระหว่าง vinyl Grignard reagents กับ chlorosilanes

นำ chlorosilanes ผสมกับ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.03 mmol แล้วเติม vinyl magnesium chloride 2.2 mmol ซึ่งอยู่ในตัวทำละลาย THF ที่ 25 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไป stirring 3 ชม. เติม 1N HCl แล้วสกัดสารละลายที่ได้ด้วย ether นำสารละลายชั้นอินทรีย์ไปกำจัดน้ำออกด้วย MgSO_4 แล้วระเหยตัวทำละลาย จะได้ ผลิตภัณฑ์ นำไปทำให้บริสุทธิ์ ด้วยการทำ HPLC ใช้ CHCl_3 เป็น eluent หรือ recrystallize โดยมีการเกิดปฏิกิริยาตามสมการดังนี้

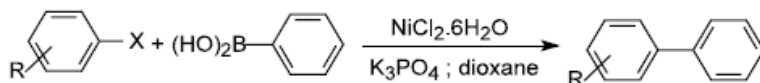


รูปที่ 2.2 2 : 2 coupling reaction ของ vinyl Grignard reagents กับ chlorosilanes

การเร่งปฏิกิริยา Suzuki cross-coupling reaction ด้วยนิกเกิลคอมเพล็กซ์

1. การใช้ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

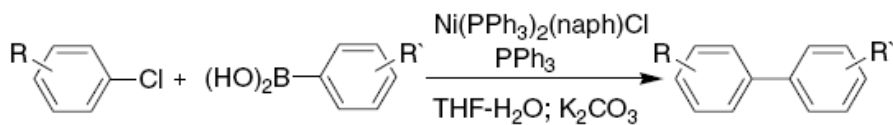
ผสม $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 mol% กับ dioxane 5 ml จากนั้นเติมของผสมระหว่าง K_3PO_4 2.0 mmol , arylboronic acid 1.5 mmol และ aryl bromide 1.0 mmol โดยจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการนี้



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl bromide กับ phenyl boronic acid

2. การใช้ $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{naph})\text{Cl}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

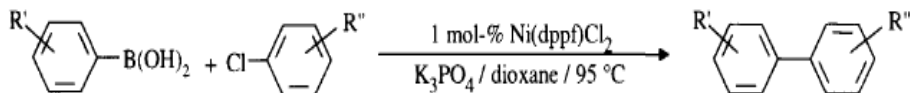
ใส่ $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{naph})\text{Cl}$ 5 mol% ของ aryl chloride ที่ใส่ลงใน three-necked flask ที่แห้ง แล้วใส่ triphenylphosphine 10 mol% , K_2CO_3 3.0 mmol , arylboronic acid 1.2 mmol และเติม aryl chloride 1.0 mmol ใช้ syringe เติมตัวทำละลาย 3 และน้ำที่ degassed แล้ว 0.15 แล้วนำ flask ไปใส่ oil bath เพื่อให้ความร้อนที่ 60 -70 °c เป็นเวลา 2.5 ชม. จากนั้นทำให้เย็นด้วยน้ำและสกัดสารละลายที่ได้ด้วย ethyl acetate กำจัดน้ำออกด้วย anhydrous Na_2SO_4 จากนั้นระเหยตัวทำละลายออกโดยการลดความดัน แล้วนำ product ที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยการทำ column chromatography โดยจะมีการเกิดปฏิกิริยาดังสมการนี้



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid

3. การใช้ $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

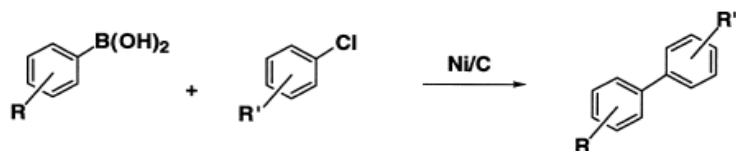
นำ $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 1mol% ผสมกับ dioxane 8 ml แล้วเติมของผสมระหว่าง K_3PO_4 6 mmol , arylboronic acid 2.2 mmol และ chlorosilanes (aryl chloride) 2 mmol แล้วนำไปให้ความร้อนและ stirring ที่ 95 °c เป็นเวลา 16 ชม. โดยทำภายใต้บรรยากาศ argon จะมีการเกิดปฏิกิริยาดังสมการนี้



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ phenyl boronic acid

4. การใช้ Ni on charcoal เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ใส่ triphenylphosphine 0.28 mmol และ Ni on charcoal (Ni/C) 0.07 mmol ลงใน round bottom flask ขนาด 10 ml เติม dioxane 2.5 ml นำไป stirring 20 นาที จากนั้นเติม n-butyllithium 0.28 mmol นำไป stir ต่อ 5 นาที แล้วเอา flask ไปแช่ใน icewater bath ต่อ argon purged condenser เข้ากับ flask ปลอยให้ของผสมละลาย แล้ว reflux ที่ 135 °c เป็นเวลา 18 ชม. หลังจากสารละลายเย็น นำไปกรองโดยใช้ celite ล้างด้วย methanol แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทำ column chromatography ใช้ ethylacetate/hexane เป็น eluent โดยจะมีการเกิดปฏิกิริยาตามสมการดังนี้



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid

3.1 การเร่งปฏิกิริยา Grignard reaction ด้วยนิกเกิลคอมเพล็กซ์

1. ปฏิกิริยาระหว่าง vinyl Grignard reagents กับ cyclic ethers

Entry	Oxetane	Product	Yield
1			79 %
2			66 %
3			73 %
4			79 %

ตารางที่ 3.1 ผลการทดลองของปฏิกิริยา 2 : 1 coupling reaction ของ vinyl Grignard reagents กับ cyclic ethers

จากผลการทดลองในตาราง พบว่าเกิดการแตกพันธะ C-O 1 พันธะ แล้วมีการรับโปรตอนเข้าไปเกิดเป็นหมู่ OH ได้ สารประกอบแอลกอฮอล์โมเลกุลใหม่ โดยผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะแตกต่างกันเล็กน้อยขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นที่ใช้ เปอร์เซ็นต์ร้อยละของผลผลิตที่ได้ก็อยู่ในช่วง 66 – 79 %

2. ปฏิกริยาระหว่าง vinyl Grignard reagents กับ chlorosilanes

Entry	Chlorosilanes	Product	Yield
5	${}^n\text{Bu}_3\text{Si-Cl}$	${}^n\text{Bu}_3\text{Si-CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{Si}^n\text{Bu}_3$	
6	${}^n\text{Pr}_3\text{Si-Cl}$	${}^n\text{Pr}_3\text{Si-CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{Si}^n\text{Pr}_3$	84 %
7	$\text{Et}_3\text{Si-Cl}$	$\text{Et}_3\text{Si-CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{SiEt}_3$	79 %
8	$\text{Ph}_3\text{Si-Cl}$	$\text{Ph}_3\text{Si-CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{SiPh}_3$	82 %

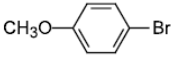
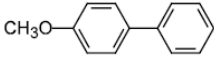
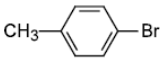
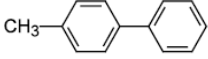
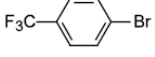
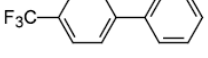
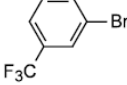
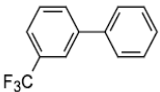
ตารางที่ 3.2 ผลการทดลองของปฏิกิริยา 2 : 2 coupling reaction ของ vinyl Grignard reagents กับ chlorosilanes

จากผลการทดลองในตาราง จะพบว่าเกิดการ coupling กันระหว่าง vinyl Grignard reagents กับ chlorosilanes ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1,4-disilyl-2-butenes โดยเปอร์เซ็นต์ร้อยละของผลผลิตที่ได้ก็จะแตกต่างกันเล็กน้อย ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นที่ใช้ จากการที่ ${}^n\text{Bu}_3\text{Si-Cl}$ ให้ yield มากกว่าที่ $\text{Et}_3\text{Si-Cl}$ ให้เนื่องมาจาก ${}^n\text{Bu}_3\text{Si-Cl}$ มีอิเล็กตรอนมากกว่า (entry 5, 7)

3.2 การเร่งปฏิกิริยา Suzuki cross-coupling reaction ด้วยนิกเกิลคอมเพล็กซ์

1. การใช้ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

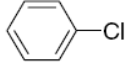
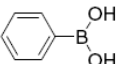
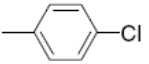
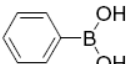
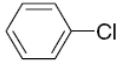
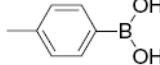
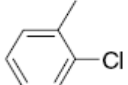
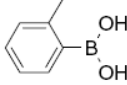
ตารางที่ 3.3 ผลการทดลองของปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl bromide กับ phenyl boronic acid

Entry	ArX	Biaryl	Yield
9			74 %
10			61 %
11			76 %
12			67 %

จากผลการทดลอง จะพบว่าเกิดการ coupling ระหว่าง aryl bromide กับ phenyl boronic acid ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Biaryl ซึ่งแตกต่างกันไปตามหมู่แทนที่ของสารตั้งต้น โดยเปอร์เซ็นต์ร้อยละของผลผลิตที่ได้อยู่ในช่วง 61-76 % ซึ่งขึ้นอยู่กับหมู่แทนที่ของสารตั้งต้นว่าเป็นหมู่ดึง-ให้อิเล็กตรอน

2. การใช้ $\text{Ni}(\text{PPH}_3)(\text{naph})\text{Cl}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.4 ผลการทดลองของปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid

Entry	ArX	ArOH	Yield
13			99 %
14			94 %
15			96 %
16			88 %

จากผลการทดลอง พบว่าเกิด coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Biaryl ให้เปอร์เซ็นต์ร้อยละของผลผลิตค่อนข้างสูง และตำแหน่งที่หมู่แทนที่เกาะอยู่ส่งผลต่อ yield อยู่ในตำแหน่ง para- จะเกิดได้ดีกว่า ตำแหน่ง ortho- (entry 14 , 16)

3. การใช้ $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

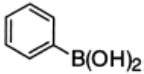
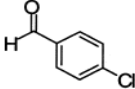
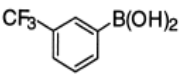
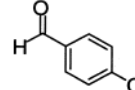
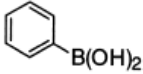
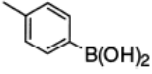
ตารางที่ 3.5 ผลการทดลองของปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ phenyl boronic acid

Entry	R'	R''	yield
17	H	4-COMe	100 %
18	H	2-CN	100 %
19	H	3-CHO	86 %
20	H	4-OMe	77 %

จากผลการทดลอง พบว่าเกิดการ coupling ระหว่าง aryl chloride กับ phenyl boronic acid ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Biaryl เปอร์เซ็นต์ร้อยละของผลผลิตที่ได้พบว่าสูงมากถึง 100 % เลยทีเดียว จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้น arylhalide ควรจะมีหมู่แทนที่เป็น หมู่ดึงอิเล็กตรอน (entry 17 , 18)

4. การใช้ Ni on charcoal เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.6 ผลการทดลองของปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid

Entry	ArCl	Ar(OH) ₂	Yield
21			85 %
22			67 %
23			87 %
24			84 %

จากการทดลอง พบว่าเกิด coupling ระหว่าง aryl chloride กับ aryl boronic acid ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Biaryl โดยเปอร์เซ็นต์ร้อยละของผลผลิตจะแปรผันไปตามหมู่แทนที่ของสารตั้งต้น จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้น arylboronic acid ควรจะมีหมู่แทนที่เป็น หมู่ให้อิเล็กตรอน (entry 22) แต่อย่างไรก็ตามเปอร์เซ็นต์ของผลผลิตที่ได้ ก็ถือว่าอยู่ในช่วงที่น่าพอใจ

2.2 พอร์ไฟริน

การประยุกต์ใช้สารประกอบพอร์ไฟริน เพื่อใช้ในการเป็นสารดักจับโลหะหนักได้มีการศึกษามาแล้วเช่น ในปี ค.ศ. 1995 M. Plaschke และคณะ[18] ได้ศึกษาเทคนิคการวางแสง ของ สารมหโมเลกุลของพอร์ไฟริน รวมทั้งได้ติดตามประสิทธิภาพของการดักจับปรอท พบว่าสามารถตรวจจับได้ในระดับต่ำถึง 1.4×10^{-9} โมล/ลิตร ทั้งนี้ได้เตรียมสารประกอบพอร์ไฟริน โดยการเคลือบลักษณะแผ่นฟิล์มบาง ในปี 2009 Yu Yang และคณะ [19] ได้รายงานการเตรียมสารประกอบ tetra(p-dimethylaminophenyl)porphyrin, TPP และ tetra(N-phenylpyrazole)porphyrin ที่ยึดเกาะอยู่บน แผ่นพลาสติก polyvinyl chloride (PVC) ทั้งนี้เพื่อใช้ในการดักจับ ไอออนของปรอท ซึ่งจากการศึกษาพบว่า tetra(p-dimethylaminophenyl)porphyrin ให้ประสิทธิภาพการดักจับได้ดีที่สุด โดยมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์เป็น 8.0×10^{-9} mol/L ในปี 2008 Cheng Chun Peng และคณะ [20] ได้นำเสนอการยึดเกาะระหว่าง (phenylato)(2-N-methyl-5,10,15,20-tetraphenyl-21-carbaporphyrinato-N,N',N'') [Ph(2-NCH₃NCTPP) และ ไอออนของปรอทได้ [HgPh(2-NCH₃NCTPP)] รวมทั้งได้รายงานผลการศึกษาโครงสร้างของสารที่ได้โดยได้ยืนยันการจับยึดระหว่าง Hg(I) กับกลุ่มวงเบนซีนในโครงสร้าง ในปี 2003 Krzysztof Kilian และคณะ [21] ได้รายงานสมบัติทางแสงของโลหะหนักไอออน ของ Cd(II) Pb(II) Hg(II) และ Zn(II) กับ 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxylphenyl)porphyrin รวมทั้งได้รายงานเสถียรภาพของสารประกอบดังกล่าวการศึกษาพบว่า สารประกอบดังกล่าว สามารถจับยึดได้ดีกับ ไอออนของ Zn(II) ให้ค่าต่ำสุดของการตรวจจับได้ที่ 1.4×10^{-9} mol/L โดยให้ค่าตรวจวัดช่วงเส้นตรงช่วง $20-100 \times 10^{-9}$ mol/L การศึกษาโดยอาศัยเทคนิค AAS

การประยุกต์ใช้งานด้านแสงของโลหะพอร์ไฟริน และ อนุพันธ์

พอร์ไฟริน และ อนุพันธ์ เป็นสารมหโมเลกุลที่ conjugate double bonds เชื่อมต่อกันครบวง ซึ่งทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้า ในโมเลกุลและเนื่องจากอันตรกิริยาแบบ pi-pi ระหว่างโมเลกุล จึงทำให้สามารถจัดเรียงตัวในลักษณะ การซ้อนเหลื่อม ที่มีผลทำให้เกิดการกระโดดของอิเล็กตรอนข้ามไปมาได้ จึงเป็นวัสดุ ที่นำไฟฟ้าได้ในระดับหนึ่ง นอกจากนั้น ยังสามารถเกิด อันตรกิริยากับ โมเลกุลอินทรีย์ได้หลากหลายชนิด ทำให้สามารถแสดงสมบัติการวางแสงได้และ มีความจำเพาะเจาะจงต่อชนิดของพอร์ไฟริน ต่อชนิดของไอออนที่มาเกาะ [12]

การประยุกต์ใช้งานทางชีวภาพของโลหะพอร์ไฟริน และ อนุพันธ์

จากสมบัติที่น่าสนใจของพอร์ไฟรินดังที่กล่าวมาในข้างต้น ยังมีงานวิจัยพัฒนาเพื่อให้มีการ เลียนแบบและดัดแปลง biological activity ของสารประกอบต่างๆในธรรมชาติ ทั้งด้าน electron transfer energy transfer และ semi-conductor เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ พอร์ไฟรินมีความพิเศษ ใช้ประโยชน์เป็นเซ็นเซอร์ตรวจสอบโมเลกุล โดยเฉพาะสำหรับการตรวจวัด พวกสารอินทรีย์ระเหยง่าย พอร์ไฟรินมีบทบาทสำคัญในกระบวนการทางชีววิทยา เป็นส่วนประกอบของโมเลกุลที่สำคัญในสิ่งมีชีวิต เช่น ฮีโมโกลบิน ไซโตโครม (cytochrome) และในระบบถ่ายโอนอิเล็กตรอน (electron transport chain) แม้ว่าสารเชิงซ้อนของ พอร์ไฟรินในธรรมชาติจะมีความจำเป็นสำหรับชีวิต[3] แต่ พอร์ไฟริน และสารเชิงซ้อนของพอร์ไฟริน ที่มาจากการสังเคราะห์ก็มีประโยชน์เช่นกัน

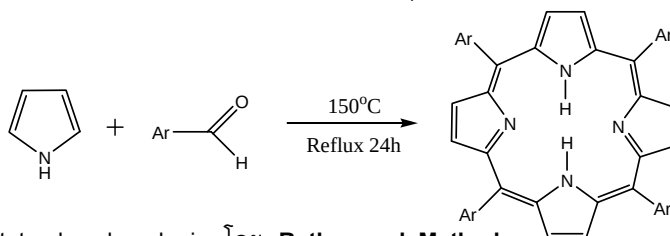
สารเชิงซ้อนของ meso-tetraphenylporphyrin เช่น iron(III) chloride complex (TPPFeCl) จะช่วยกระตุ้นความหลากหลายของปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ทางเคมีอินทรีย์ ใช้ในทางการค้าเป็นสีย้อมและตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ[6] สีย้อมของพอร์ไฟรินที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกนำมาใช้ในการออกแบบเซลล์แสงอาทิตย์ (เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง)[7]

นอกจากนี้ในงานวิจัยทางเคมีและชีวการแพทย์ได้นำพอร์ไฟริน มาประยุกต์ใช้ โดยในปี 2008 บริษัท Destiny Pharma จำกัด รายงานการวิจัยทางคลินิกที่ประสบความสำเร็จจากการประยุกต์ใช้ porphyrin XF-73 กับการรักษาการต่อต้านเชื้อ Staphylococcus aureus[8] การสังเคราะห์ cobaltacarborane-porphyrin conjugates โดยใช้ ring-opening reaction เพื่อใช้รักษามะเร็ง[9] การสังเคราะห์ carboranylporphyrins โดยใช้ Suzuki couplings ที่ตำแหน่ง β หรือ meso ของพอร์ไฟริน เพื่อใช้ทำเป็นยารักษาเนื้องอกในสมองและมะเร็งได้[10] ต่อมาได้มีการการสังเคราะห์ carbohydrate-porphyrin conjugates นำมาประยุกต์ใช้ในการรักษาทางแสง photodynamic therapy (PDT) เพื่อรักษาโรคจอประสาทตาเสื่อม โรคผิวหนังต่างๆ

และใช้ในการรักษาโรคมะเร็งด้วยการฉายรังสี มีการพัฒนาพอร์ไฟริน เป็น tectodendrimer เพื่อประยุกต์ใช้ในการรักษาโรคมะเร็งภายในร่างกายของผู้ป่วย tectodendrimer มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตรจนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเยื่อหุ้มเซลล์ได้ และสามารถปฏิบัติหน้าที่ที่จำเป็นในการรักษาโรคมะเร็งได้หลายหน้าที่พร้อมกันด้วยตนเอง[5] ท่อนาโนพอร์ไฟริน (porphyrin nanotube) เป็นโครงสร้างนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยการนำเอาโมเลกุลของพอร์ไฟริน มาจัดเรียงตัวกันให้เกิดเป็นโครงสร้างรูปท่อที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร และยังสามารถที่จะนำเอาโมเลกุลของโลหะหรือวัสดุกึ่งตัวนำ มาประกอบเข้าด้วยกันที่บริเวณพื้นผิวผนังด้านนอก และด้านในที่เป็นรูกลวงของท่อเข้าเป็นโครงสร้างนาโนร่วมกัน ท่อนาโนพอร์ไฟริน ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาครั้งแรกโดยนักวิจัยจากมหาวิทยาลัยจอร์เจีย (University of Georgia) ที่ชื่อ จงซุน หวัง (Zhongchun Wang) โดยได้เป็นโครงสร้างนาโนของท่อนาโน พอร์ไฟรินที่มีลักษณะเป็นท่อกลวง คุณสมบัติที่โดดเด่นของท่อนาโนพอร์ไฟริน คือ สามารถออกแบบโครงสร้างให้มีคุณสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าได้หลากหลาย และสามารถดัดแปลงให้เกิดการจัดเรียงตัวในรูปแบบต่างๆ กันได้ เพื่อตอบสนองต่อการนำมาใช้งานในลักษณะของการเป็นอุปกรณ์นาโนในรูปแบบต่างๆ ได้เป็นอย่างดี[11]

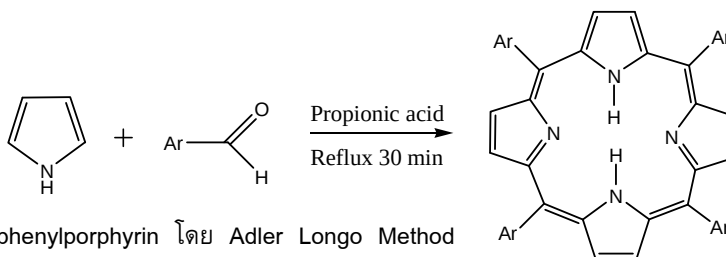
การสังเคราะห์ พอร์ไฟริน

Rothemund[12] ได้สังเคราะห์ Meso-tetraphenylporphyrin ขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ.1936 โดยใช้ไพโรล พอไพลีน และ benzaldehyde เป็นสารตั้งต้น ซึ่งเกิดภายใต้ระบบปิดที่อุณหภูมิ 150°C และให้ความร้อนในระบบ reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แต่ร้อยละของผลผลิตที่ได้มีปริมาณต่ำและเกิดที่สภาวะรุนแรงโดยกระบวนการสังเคราะห์เกิดขึ้นดังรูปที่ 1.5



การสังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin โดย Rothemund Method

Adler Longo Method[13] ต่อมาอีกประมาณ 31 ปีให้หลัง Adler Longo ได้สังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin ขึ้น ในปี ค.ศ.1967 โดยให้ pyrrole และ benzaldehyde ทำปฏิกิริยากันใน propionic acid และ reflux เป็นเวลา 30 นาที จะเกิด 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin ซึ่งได้ร้อยละของผลผลิตมากกว่า 20% ปฏิกิริยาจะเกิดดังรูป 1.6

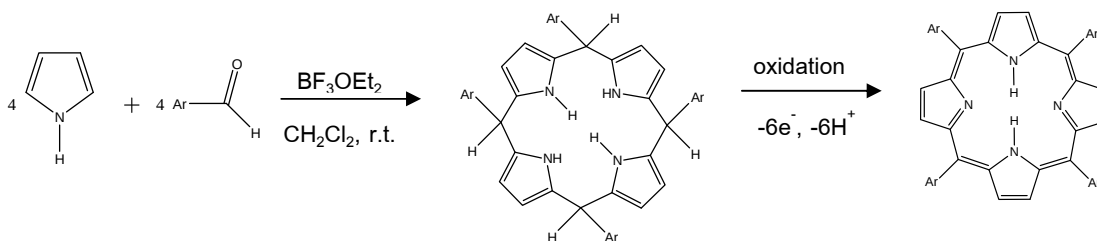


การสังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin โดย Adler Longo Method

การสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin ด้วยวิธีนี้ มีการใช้กันอย่างกว้างขวางเนื่องจากให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงและในปริมาณที่สูงกว่าวิธีแรก การเปลี่ยนแปลงหมู่เกาะ ที่ตำแหน่ง meso- สามารถทำได้โดยใช้ aldehyde และ pyrrole ที่มีหมู่แทนที่ต่างกัน ข้อเสียของวิธีนี้ คือ การใช้กรดโพรพิโอนิก propionic acid ซึ่งทำให้ร้อยละผลผลิตต่ำ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดเกิดการปนเปื้อน หรือเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ง่าย

Lindsey Method[13] เนื่องจากพอร์ไฟริน มีสมบัติที่น่าสนใจ ทำให้การพัฒนาวิธีสังเคราะห์พอร์ไฟริน ไม่ได้สิ้นสุดลงแค่นั้น ในปี ค.ศ.1967 Lindsey et al. ได้แก้ปัญหาของ alder Longo Method โดยต้องการให้ได้ผลผลิตปริมาณมากๆ และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาไม่นานนัก Lindsey Method นั้นเป็นวิธีที่ทำให้เกิดการเป็น porphyrinogen ก่อน จากปฏิกิริยาการรวมตัว (condensation) ของ pyrrole และ benzaldehyde แล้วตามด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ porphyrinogen เปลี่ยนเป็นพอร์ไฟรินทำให้เกิดปฏิกิริยา oxidation เริ่มแรก Lindsey และคณะได้ใช้วิธี direct electrolysis แต่ได้

ผลผลิตในปริมาณต่ำ จึงพัฒนาวิธีการใหม่ โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังแสดงในรูปด้านล่าง ซึ่งพบว่า ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณสูงขึ้น อย่างไรก็ตามปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับชนิด และธรรมชาติของสารตั้งต้นด้วย



การสังเคราะห์ Meso-tetraphenylporphyrin โดย Lindsey Method

ข้อดีของ Lindsey Method คือ เกิดเป็นพอร์ไฟรินได้ง่าย และให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูง ข้อเสียของ Lindsey Method คือ ต้องใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นต่ำมาก เพื่อให้เกิดเป็น porphyrinogen จากนั้นก็มีปัญหาตามมา คือ ต้องใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา[14] ในที่นี้ได้แก่ Tricycloquinazoline (TCQ) และ 2,3-Dichloro-5,6-Dicyanobenzoquinone (DDQ) ในปริมาณที่มากขึ้น ทำให้ขั้นตอนในการทำบริสุทธิ์นั้นทำได้ยากจะเห็นได้ว่าพอร์ไฟรินไม่ได้สังเคราะห์มาเพื่อประโยชน์ทางเคมีเพียงเท่านั้น

แต่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในด้านอื่น ๆ ไม่ว่าจะเป็นทางชีววิทยา ฟิสิกส์ ทางการแพทย์ พอลิเมอร์และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ประกอบกับการพัฒนา พอร์ไฟรินเพื่อใช้เป็นสารจับเกาะโลหะบางชนิดในสิ่งแวดล้อม[15-17]

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาเตรียม พอร์ไฟรินteraphenylporphyrin (TPP), p-methyl tetraphenylporphyrin (TMPP), p-methoxy tetraphenylporphyrin (TOMPP), Tetrakis(3-chlorophenyl) porphyrin (TCPP) เพื่อใช้เป็นสารยึดเกาะจับ โลหะหนักไอออน ของ Cd(II) Pb(II) Hg(II) และ Zn(II) ซึ่งจากการศึกษารายงานวิจัยก่อนหน้านี้ไม่พบรายงานการใช้สารดังกล่าวข้างต้นในการใช้เป็นสารจับ โลหะหนักที่สนใจ ทั้งนี้ในการเตรียมการสังเคราะห์พอร์ไฟริน อนุพันธ์ จะดำเนินการตามรายงานวิจัยของ Adler Longo Method[13] ดังที่ได้แสดงในข้างต้น ในส่วนของการศึกษาการจับยึดกับไอออนของโลหะหนัก จะดำเนินการในตัวอย่างน้ำ และ เมธานอล เพื่อจำลองสถานการณ์จริงในธรรมชาติ รวมทั้งจะได้ศึกษาเปรียบเทียบการวิเคราะห์ปริมาณโดยเทคนิค AAS และ ICP-AES

การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

ในปี2003 Krzysztof Kilian และ Krystyna Pyrzyn'ska ได้ทดสอบ ปฏิกิริยาและ ติดตามสมบัติทางแสงของ 5,10,15,20-tetrakis (4-carboxylphenyl) porphyrin (TCPP) กับ Cd (II) ตะกั่ว (II) พรอท (II) และ Zn (II) เป็น พบว่า ไอออนของโลหะที่มีขนาดใหญ่ เช่น Zn(II) จะสามารถเข้าจับในวงของ TCPP ได้ดีกว่าโลหะไอออนชนิดอื่นๆ โดยจะตรวจพบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 423 นาโนเมตรโดยความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถจับไอออนของ Zn(II) ได้คือ 1.4×10^{-9} M (0.9 ng ml^{-1}) ทั้งนี้ในงานวิจัยได้พัฒนาต่อยอดนำไปใช้วัดไอออนของ Zn(II) ในน้ำประปาได้ผลตามมาตรฐานวิธีวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิค AAS

(Krzysztof Kilian, Krystyna Pyrzyn'ska, Talanta 60 (2003) 669_ 678)

Zsolt Valicsek และคณะได้ทำการสังเคราะห์ สารที่มีสมบัติทางแสงของสารประกอบ Cd(II) กับ 5,10,15,20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin และอนุพันธ์ของ พบว่า ไอออนของ Cd(II) มีผลจับกับลิแกนด์ได้ ที่ สภาวะเป็นด่างอ่อน pH 8 ทั้งนี้สารประกอบที่เกิดจะเลื่อนการดูดกลืนแสงของสารประกอบไปทางแสงสีแดง red shift จากผลการศึกษาดังกล่าวนี้ว่าเป็นแนวทางในการเลือกสภาวะการตรวจจับโลหะหนัก Cd(II) ได้และสามารถพัฒนาต่อยอดเป็นการสร้างเครื่องมือได้นในอนาคต

(Zsolt Valicsek, Otto Horvath, Gyorgy Lendvay, Ilijana Kika's, Irena Škorić, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 218 (2011) 143–155)

นอกจากนี้การปรับเปลี่ยนชนิดของ พอร์ไฟรินเพื่อพัฒนาจับโลหะหนัก Cd(II) ในโครงสร้างได้ถูกศึกษาโดย Wun-Sian Wun ซึ่งเป็นกลุ่มนักวิจัยชาว ไต้หวัน พบว่า Cd(II) สามารถจับกับ ลิแกนด์ เพื่อเกิดเป็นสารประกอบ [meso-tetra-(p-chlorophenyl)porphyrinato](pyridine)cadmium(II) pyridine solvate $\text{Cd}[(\text{p-Cl})4\text{tp}] (\text{py}) \cdot \text{py}$ และ [meso-tetra-(p-chlorophenyl)porphyrinato](dimethylformamide)cadmium(II) toluene solvate $\text{Cd}[(\text{p-Cl})4\text{tp}] (\text{DMF}) \cdot \text{toluene}$ ทั้งนี้ผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้จะมีโมเลกุลของตัวทำละลายแทรกอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษา โครงสร้างผลึกของสารที่เตรียมได้

(Wun-Sian Wun , Jyh-Horung Chen , Shin-Shin Wang , Jo-Yu Tung , Feng-Ling Liao, Sue-Lein Wang , Lian-Pin Hwang , Shanmugam Elango, Inorganic Chemistry Communications 7 (2004) 1233–1237)

ในปี 1999 D. Delmarre ได้ติดตาม การจับของ โลหะหนักไอออน ในสารละลายโดยอาศัย ฟิล์มบาง ของ 5,10,15,20-tetra(4-N-methylpyridyl)porphyrin (TMPyP) พอร์ไฟรินที่เคลือบด้วยวิธี sol gel บนผิวแก้วพบว่าปริมาณที่น้อยที่สุดที่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้คือ 10^{-7} สำหรับปรอท Hg(II) และ แคดเมียม Cd(II) 10^{-5} สำหรับ ตะกั่ว Pb(II) ศึกษาที่ pH เหมาะสมที่สุดคือ pH = 4 แนวคิดดังกล่าวจะได้ถูกพัฒนาประยุกต์ใช้เป็นอย่างดีประกอบที่สำคัญในคอลัมน์

(D. Delmarre, R. MeAallet, C. Bied-Charreton, R.B. Pansu, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 124 (1999) 23-28)

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่สนใจศึกษาพัฒนา การจับยึดของพอร์ไฟริน และ Cyclodextrin เพื่อสร้างสารที่เป็นมหโมเลกุล เพื่อใช้ในการดักจับ mercury(II) ion โดยงานวิจัยดังกล่าวได้ถูกรายงานโดย Ronghua Yang สารที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้นมีสมบัติในการละลายน้ำได้ดี ถึงแม้ว่าพอร์ไฟริน meso-tetraphenylporphyrin TPP จะมีสมบัติในการละลายน้ำได้ต่ำ แต่เมื่อปรับโมเลกุลให้ยึดติดกับ cyclodextrin แล้วพบว่าสามารถละลายน้ำได้ดี นอกจากนี้การปรับแต่งรูปร่างโมเลกุลดังกล่าวยังช่วยในการเพิ่มอัตราการจับที่มีความจำเพาะระหว่าง TPP และ Hg(II) ได้ดียิ่งขึ้น และ เกิดการ quenching ของ TPP fluorescence ได้ดีที่อุณหภูมิห้อง เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค fluorescence spectroscopy พบว่า ได้ค่า determination ของ Hg(II) ในน้ำ ให้ค่าช่วง 5.0×10^{-8} to $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ และมีค่า limit of detection ค่า $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ เมื่อศึกษาที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุด

(Ronghua Yang , Ke'an Li , Kemin Wang , Feng Liu , Na Li, Fenglin Zhao, Analytica Chimica Acta 469 (2002) 285–293)

ในปี 2012 มีกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ชาว อิตาลี ศึกษา การใช้ Porphyrin ที่ยึดเกาะบนวัสดุ เพื่อใช้เป็น เคมีตรวจวัด chemical sensors และ multisensor arrays เพื่อใช้ในการทำงานสถานะของเหลว โดยพอร์ไฟริน ที่ได้ศึกษาประกอบด้วย 5,10,15-triphenylcorrole [H3TPCorr] และ Mn(III) and Fe(III) chloride complexes [MnClTPCorr] และ [FeClTPCorr] รวมทั้ง สารประกอบ Cu complex of 5,10,15-tris(4- tert-butylphenyl)-corrole [CuTt-butPCorr] เพื่อใช้เป็น liquid phase chemical sensors ใน ionophores ในการประยุกต์งาน ISEs.

(Larisa Lvovaa,b, Corrado Di Natalec, Roberto Paolessea, Sensors and Actuators B xxx (2012) xxx– xxx)

รายงานวิจัยจากกลุ่มนักวิจัยชาวจีน ได้แสดงการตรวจวัด โลหะหนัก Cd(II) Pb(II) และ Hg(II) ที่มีปริมาณน้อย โดยอาศัย เทคนิค คอลัมน์โครมาโตกราฟี ที่ปรับแต่งด้วย metal-tetra-(4-bromophenyl)-porphyrin เป็นสาร chelates เกิดสารประกอบ ในรูป Hg–T4BPP, Pb–T4BPP และ Cd–T4BPP สารละลาย บัฟเฟอร์ของ 0.05 mol l^{-1} pH 10.0 pyrrolidine–phosphoric acid (ประกอบด้วย 10% of tetrahydrofuran (THF)) เป็นสารชะ พบว่าสารประกอบที่ฉีดไปเกาะอยู่ในส่วนปลายของคอลัมน์ ผลการวิเคราะห์ให้ช่วงการวิเคราะห์เส้นตรงในช่วง $0.01\text{--}120 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ สำหรับทุกโลหะหนัก และ detection limits (S/N=3)

ของ Pb(II) lead Cd(II) cadmium and Hg(II) mercury ได้ค่า 1.0, 0.5 and 1.0 ng l⁻¹ ตามลำดับ ซึ่งผลการศึกษาสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดในการวิเคราะห์ในตัวอย่างน้ำได้ผลสอดคล้องกับ การทดสอบด้วยเทคนิคอื่นๆ

(Qiufen Hu, Guangyu Yang, Jiayuan Yin, Yun Yao, Talanta 57 (2002) 751–756)

รายงานวิจัยของ Ying Zhang แสดงประสิทธิภาพที่ดีมากของการคัดเลือกจับเกาะของ ตะกั่ว Pb(II) เมื่อเกิดกับสารประกอบ α -, β -, γ -, และ δ -tetrakis(3,5-dibromo-2-hydroxyphenyl)porphyrin (TDBHPP) ซึ่ง พอร์ไฟริน ชนิดดังกล่าว จะสามารถละลายได้ในน้ำและ ใช้เทคนิค fluorimetric ในการตรวจวัด ตะกั่ว Pb(II) ในระดับที่มีปริมาณน้อย ให้ค่า สามารถตรวจวัดได้ในช่วงความเข้มข้น 2.8×10^{-7} to 7.4×10^{-5} ซึ่งผลการศึกษาจะสามารถนำไปพัฒนาใช้กับตัวอย่างทางชีวภาพได้ดี

(Ying Zhang, WangChu Xiang, RongHua Yang, Feng Liu , KeAn Li, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 173 (2005) 264–270)

ในปี 2009 ทีมนักวิจัยจากตุรกีได้ศึกษา การใช้ เทคนิคการตรวจวัดทางแสงสำหรับวิเคราะห์ หาปริมาณ Pb(II) ใน ฟิล์ม PVC ที่มี เอทานอล ทั้งนี้ได้พัฒนา ใช้ 5,10,15,20-tetra-(3-bromo-4-hydroxyphenyl) porphyrin (TBHPP) โดย เซนเซอร์ชนิด TBHPP ให้ค่า การวิเคราะห์ปริมาณ Pb(II) เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 5×10^{-6} ถึง 4×10^{-4} mol L⁻¹ ในฟิล์ม PVC film และ ให้ค่าในช่วง 5×10^{-6} ถึง 3×10^{-4} mol L⁻¹ ในเอทานอล ที่มีค่า pH =7 ค่า detection limit = 2×10^{-8} และ 4×10^{-8} mol L⁻¹ สำหรับ Pb(II) ใน ฟิล์ม PVC และในเอทานอล ตามลำดับ ระยะเวลาการตอบสนอง ในฟิล์ม PVC ใช้เวลา 4 นาที ในขณะที่ ในเอทานอล ใช้ 2 นาที ซึ่งการวิเคราะห์ให้ผลดีในการวิเคราะห์ ตะกั่วในตัวอย่างดินมาตรฐาน

(Serap Seyhan Bozkurt, Sevda Ayata, Ipek Kaynak, Spectrochimica Acta Part A 72 (2009) 880–883)

เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

1. Sharghi H., Nejad A. H., Tetrahedron, 2004, 60, 1863 - 1868.
2. Porphyrin. [http://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin\[Online\]](http://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin[Online]).
3. H. Kunkely, H. Vogler. *Inorg. Chem. Comm.*, **10**, 2007, 479-481.
4. K. Konig, M. T. Wyss-Desserich, Y. Tadir, U. Haller, B. Tromberg, M. W. Berns, P. Wyss, Medical Laser Application, 2006.
5. R. H. Thomas, The chemistry of natural product, 1997.
6. Heme. [http://www.med.unibs.it/~marchesi/heme\[online\]](http://www.med.unibs.it/~marchesi/heme[online])
7. S. Amit, A. Arunava, K. Kaliappan, B. Debkumar, *Inorganica Chimica Acta*, **372**, 2011, 295-303.
8. J. M. Nezhad, N. Safari., *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 2009, 2782-2787.
9. C. M. Cassidy, M. M. Tunney, P. A. McCarron, R. F. Donnelly., *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **95**, 2009, 71-80.
10. H. Li, F. R. Fronczek, M. Graça H. Vicente., *Journal of Organometallic Chemistry*, **694**, 2009, 1607-1611.
11. T.Hanawa,S. Asayama, T. Watanabe, S. Owada, H. Kawakami., *Journal of Controlled Release*, **135**, 2009, 60-64.
12. J. Lu, L. Wu, L. Jing, X. Xu, X. Zhang., *Dyes and Pigments*, **94**, 2012, 169-174.
13. A. Bondon, E. Porhiel, C. Pebay, L. Thouin, J. Leroy, C. Moinet., *Electrochem. Acta.*, **46**, 2001, 1899-1903.
14. M. J. Hodgson, Preparation structure and spectra of meso-metalloporphyrin, 2005, 2-23.

15. M. O. Senge, *Angew.Chem., Int.Ed. Engl.*, **35**, 1996, 1923.
16. Enthaler S., Erre G., Tse M. K., Junge K., Beller M., *Tetrahedron Letters*, 2006 , 47 , 8095–8099.
17. Buonomenna M. G., Gallob E., Ragainib F., Ceninib S., Driolia E., *Desalination*, 2006 ,199 , 167–169.
18. M. Plaschke, R. CZolk and H.J. Ache, *Analytical Chimica Acta*, 1995, 304, 107-113.
19. Y. Yang, J. Jiang, G. Shen and R. Yu, *Analytica Chimica Acta*, 2009, 636, 83-88.
20. C.C. Peng, F.A Yang, J.H. Chen, S.S Wang and J.Y. Tung, 2008, 27, 2309-2314.
21. K. Kilian and K. Pyrzynska, 2003, 60, 669-678.

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี และวัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. vinyl magnesium chloride
2. cyclic ethers
3. chlorosilanes
4. HCl
5. MgSO_4
6. CHCl_3
7. dioxane
8. ether
9. K_3PO_4
10. aryl boronic acids
11. aryl halides
12. PPh_3
13. K_2CO_3
14. THF
15. hexane
16. ethylacetate
17. Na_2SO_4
18. Propionic acid (Assay 95%, Poison. Australia)
19. Pyrrole (Assay 99%, Acros.Belgium)
20. Benzaldehyde (Assay 99%, Sigma-aldrich. USA)
21. p-Anisaldehyde (Assay 99%, Sigma-aldrich. USA)
22. p-Tolualdehyde (Assay 97%, A-aldrich. Germany)
23. 2-Chlorbenzaldehyde (Assay 99%, A-aldrich. Germany)
24. Pentafluorobenzaldehyde
25. Pyridine-4-carbaldehyde
26. Methanol (Commercial grade, RCI Labscan. Thailand)
27. Hexane (Commercial grade, RCI Labscan. Thailand)
28. Dichloromethane (Commercial grade, RCI Labscan. Thailand)
29. Distilled water
30. Silica gel

3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่อง UV-Vis spectrophotometer (SHIMADSU. Japan)
2. เครื่อง Spectrofluorometer รุ่น FP – 6200 (JASCO)
3. เครื่อง FT-IR spectrometer รุ่น spectrum GX (Perkin Elmer)
4. เครื่อง Mass spectrometer รุ่น LCQ Advantage (Thermo Finnigan)
5. เครื่อง CHN analyzer รุ่น Perkin Elmer 2400
6. เครื่อง Thermal gravimetric analyzer รุ่น TGA 7 (Perkin Elmer)

นำพอร์ไฟรินและโลหะพอร์ไฟรินที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพอร์ไฟรินและ โลหะพอร์ไฟรินด้วย

เทคนิคต่างๆดังนี้ คือ Infrared spectroscopy (IR spectroscopy), Mass spectrometry (MS), CHN

Elemental Analysis, Ultraviolet–Visible spectroscopy, Fluorescence Spectroscopy และ Thermal gravimetric analysis (TGA)

3.3 วิธีการทดลอง

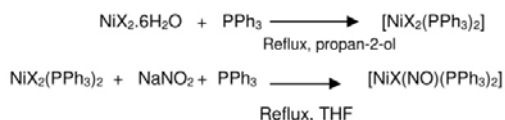
การสังเคราะห์ได้เริ่มจากปฏิกิริยาของสารระหว่างสารประกอบ NiX_2 ($X = Cl, Br, I$ และ SCN) และ triphenyl phosphine (PPh_3) ภายใต้สภาวะความร้อนสูงในระบบที่บิวทานอลเป็นตัวทำละลาย ผลการศึกษาได้ผลึกของ $[NiX_2(PPh_3)_2]$ เมื่อลดอุณหภูมิให้เย็น ตกผลึกช้าเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์ แล้วจึงนำไปหาปริมาณร้อยละผลผลิตที่ได้ นอกจากนั้นสาร $[NiX_2(PPh_3)_2]$ จะถูกนำไปทำปฏิกิริยากับ sodium nitrite ซึ่งจะเกิดการแทนของหมู่เฮไลต์ โดยหมู่ ไนโตรซิล (NO) ได้สารประกอบ $[NiX(NO)(PPh_3)_2]$ ซึ่งสารประกอบทั้งหมดจะถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนที่จะนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆ เปรียบเทียบกับ $[NiX_2(PPh_3)_2]$

การสังเคราะห์ TPP และอนุพันธ์ (TTP, TMP และ TCP) ทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างเบนซิลดีไฮด์ (3 โมล) และ ไพโรล (0.5 โมล) ตามวิธีของ Adler^[13] โดยให้ความร้อนภายใต้ตัวทำละลายชนิดกรดโทริฟิโอนิก ที่อุณหภูมิ 141 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 45 นาที หลังจากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องและให้ตกผลึกในอ่างน้ำแข็ง ล้างผลึกที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้งโดยใช้เมธานอล ผลึกที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งโดยการกรองผ่านคอลัมน์ (silica gel, dichloromethane:hexane; 50:50) หลังจากนั้นจึงเก็บผลึกที่ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์และเติมโลหะในลำดับต่อไป ในการศึกษาได้ทำการทดลองเปลี่ยนหมู่อัลดีไฮด์จาก เบนซิลดีไฮด์ เป็น p-anisaldehyde, tolubenzadehyde และ 3-chlorobenzadehyde การสังเคราะห์ เมทัลโลพอร์ไฟริน ทำโดยเตรียม สารประกอบของโลหะ เช่น $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ และ $FeCl_2$ (0.3 โมล) ละลายในตัวทำละลาย dimethylformamide DMF และเติมพอร์ไฟรินหรืออนุพันธ์ที่เตรียมได้ข้างต้น (TPP, TTP, TMP และ TCP) สัดส่วนพอร์ไฟรินต่อไอออนของโลหะ เป็น 1 โมลต่อ 3 โมล ในสภาวะที่ให้ความร้อนในตัวทำละลาย DMF ที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียสโดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งตามวิธีข้างต้น เช่นเดียวกับการเตรียมพอร์ไฟรินก่อนนำไปวิเคราะห์ ด้วยโดยเทคนิค uv-visible spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) fluorescence spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) และ 1H NMR spectroscopy (Bruker 400 MHz FT-NMR spectro-meter ในตัวทำละลาย $CDCl_3$ ที่มี tetramethylsilane, TMS เป็นสารมาตรฐาน)

บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษานิคเกิลฟอสฟีน

สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 4.1 แสดงวิธีการเตรียมสารประกอบ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ และตาราง 1 แสดงสารประกอบที่เตรียมได้สมบัติทางเคมีได้ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค uv-vis spectroscopy และ ^1H NMR spectroscopy ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 1, Br 2, I 3 และ SCN 4) ได้แสดงในรูปที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ



สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 4.1

แสดงการเตรียม $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ และ $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 1, Br 2, I 3 และ SCN 4)

ร้อยละผลผลิตของสารที่เตรียมได้แสดงดังตารางที่ 4.1 โดยมีค่า IR spectroscopy และลักษณะผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

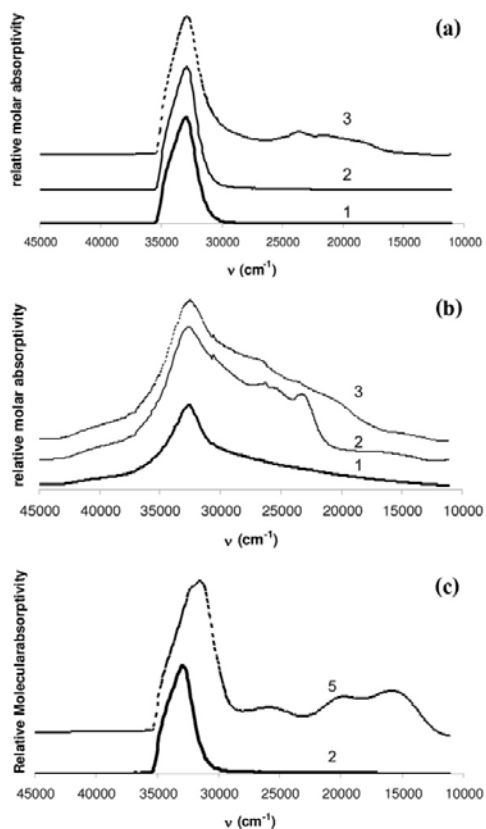
ตารางที่ 4. 1 ร้อยละผลผลิตของสารประกอบที่เตรียมได้ NO stretching frequency และลักษณะผลิตภัณฑ์

สารประกอบ	ร้อยละผลผลิต (% yield)	IR ($\text{cm}^{-1}/\text{V}_{\text{NO}}$)	ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้
$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1	81	-	ผลึกลักษณะเล็กสีเขียวเข้ม
$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 2	62	-	ผลึกลักษณะเล็กสีเขียวอ่อน
$[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 3	63	-	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4	75	-	ผลึกลักษณะเล็กสีส้มอ่อน
$[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 5	47	1638	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 6	36	1745	ผลึกลักษณะเล็กสีม่วง
$[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7	56	1633	ผลึกลักษณะเล็กสีส้มอ่อน

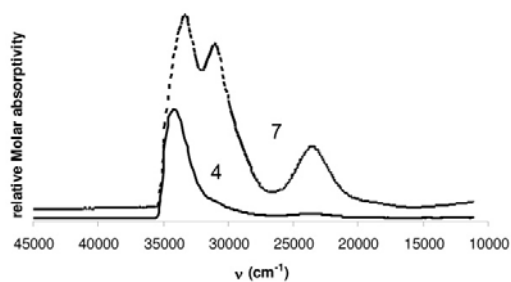
ผลผลิตที่ได้จะอยู่ในช่วง 60-80% โดยสารประกอบไนโตรจะให้ผลผลิตต่ำกว่า และด้วยกลุ่ม NO ที่สามารถตรวจสอบตำแหน่งพีกของ NO stretching frequency ซึ่งให้ค่าความถี่ประมาณ 1630 cm^{-1} และจากผลการทดลองพบว่าค่าของตำแหน่งดังกล่าวแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของเฮไลด์ที่เกาะอยู่ด้วย โดยมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์จาก SCN Br และ I ตามลำดับ ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า ที่ได้กล่าวถึงสมบัติ inverse halide order โดยความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของธาตุกลุ่มเฮไลด์ที่ไม่เป็นไปตามสมมุติฐานที่ใช้คุณสมบัติ electronegativity, EN และมักจะให้ผลในทางกลับกันเมื่อเกิดพันธะกับโลหะ อย่างไรก็ตามข้อมูลนี้ก็เป็นเพียงข้อมูลเบื้องต้น ซึ่งสมบัติดังกล่าวนี้ยังสามารถตรวจพบได้ในผลการทดลองต่อไป

uv-vis spectroscopy ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 1, Br 2, I 3 แสดงในรูปที่ 4.1 (a) และ 1 (b) สำหรับกรณี que ตรวจสอบในตัวทำละลาย toluene และ dichloromethane ตามลำดับ จากข้อมูลในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าตัวทำละลายมีผลต่อภาพ uv-vis spectra โดยสารละลายที่ศึกษาใน toluene จะให้ผลที่ชัดเจนกว่ากรณี que ศึกษาใน dichloromethane จากรูปที่ 4.1 (a) และ 1 (b) สาร $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1 สามารถตรวจพบแต่เพียง charge transfer peak แต่สำหรับกรณี $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 3 พบพีกของ d-d transition โดยที่ความถี่ 20000 และ 25000 cm^{-1} น่าจะเป็น transition ระหว่าง $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Pinkas และคณะ ซึ่งศึกษา energy diagram ชนิด tanabe sugano diagram จากภาพ uv-vis spectra พบว่าเมื่อแทนที่เฮไลด์ด้วย NO หนึ่งหมู่ ตำแหน่งพีกแยกออกจากกันชัดเจนขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.1

(c) ทั้งนี้อาจเป็นผลของอิเล็กตรอนของ NO ประกอบกับอิทธิพลของตัวทำละลาย นอกจากนี้ uv-vis spectra ของสารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 แสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 แสดง uv-vis spectra ของ 1, 2 และ 3 ใน
สารละลาย (a) toluene (b)
dichloromethane และ (c) สารประกอบ 2
และ 5 ใน toluene

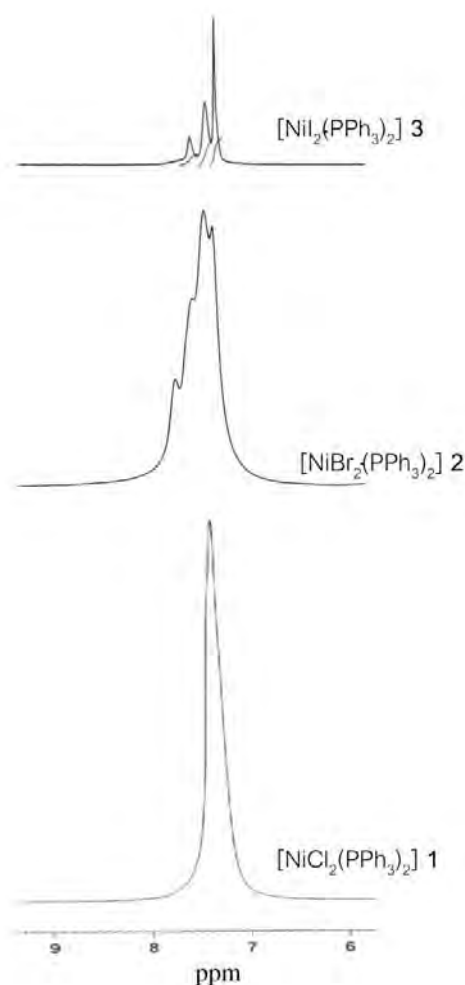


รูปที่ 4.2 uv-vis spectra ของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4
และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 ใน
toluene

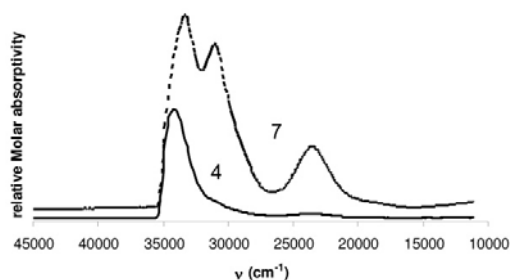
จากข้อมูลภาพของ uv-vis spectra พบว่า สารประกอบที่ 2 แสดง charge transfer peak ที่สูงและมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความถี่ประมาณ $34 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงค่ามากกว่าของสารประกอบอื่น ประกอบกับ d-d transition ของสารดังกล่าว ก็แยกกันอย่างชัดเจนขึ้น แต่การอธิบายในเชิง molecular orbital อาจทำได้ยาก แต่จะแสดงเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างระดับชั้น $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$ และ $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ ของโลหะที่มีความถี่ประมาณ 23000 และ 31000 cm^{-1} ตามลำดับ

สำหรับการรายงานโครงสร้างผลึกของ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1 นั้น Rogez และคณะเสนอว่า สาร 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral ในขณะที่ยังไม่มีรายงานโครงสร้างที่แน่นอนของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 แต่สำหรับอนุพันธ์ของ สารดังกล่าว $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{Hdppf-KP})_2]$ ที่มีโครงสร้างสี่เหลี่ยมแบนราบเสนอโดย Pinkas และคณะ

จากการเปรียบเทียบโครงสร้างของสารทั้งสองกลุ่มมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน (tetrahedral และ square planar) ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติการให้และรับอิเล็กตรอนของหมู่เกาะที่แตกต่าง แต่ถ้าพิจารณาสารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 โดยที่หมู่เกาะ SCN จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาก ประกอบกับอะตอมของหมู่ดังกล่าวมีขนาดใหญ่จึงอาจให้ผลเป็นโครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบได้



รูปที่ 3 ^1H -NMR spectra ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$

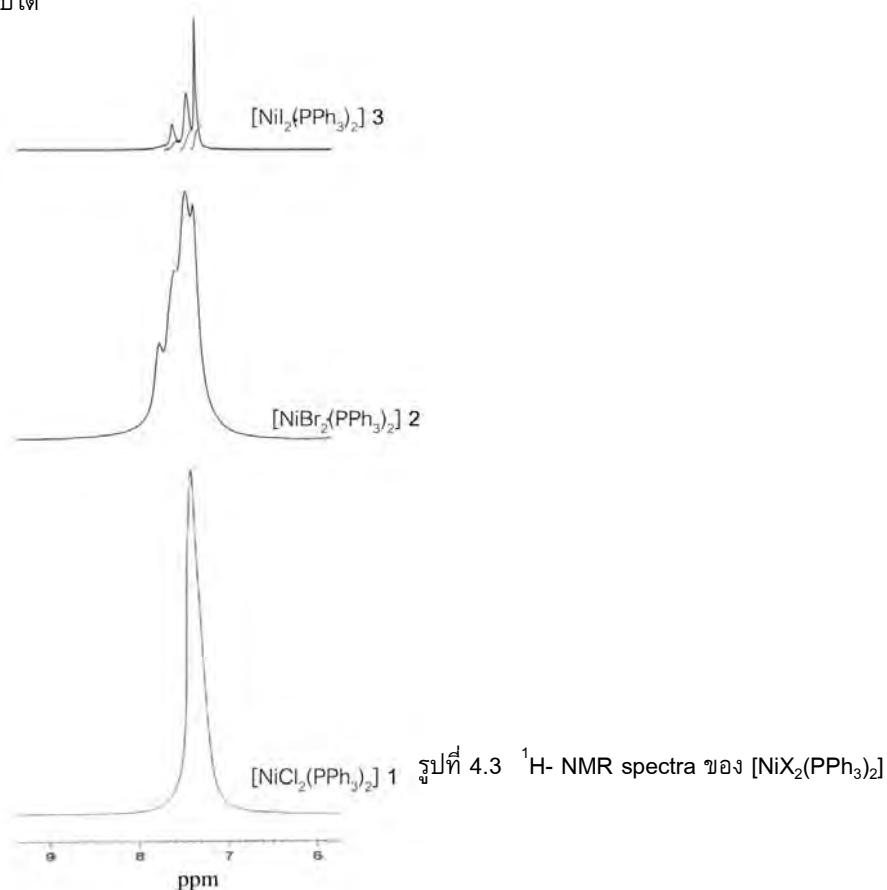


รูปที่ 4.2 uv-vis spectra ของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4
และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 ใน
toluene

จากข้อมูลภาพของ uv-vis spectra พบว่า สารประกอบที่ 2 แสดง charge transfer peak ที่สูงและมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความถี่ประมาณ $34 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงค่ามากกว่าของสารประกอบอื่น ประกอบกับ d-d transition ของสารดังกล่าว ก็แยกกันอย่างชัดเจนขึ้น แต่การอธิบายในเชิง molecular orbital อาจทำได้ยาก แต่จะแสดงเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างระดับชั้น $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$ และ $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ ของโลหะที่มีความถี่ประมาณ 23000 และ 31000 cm^{-1} ตามลำดับ

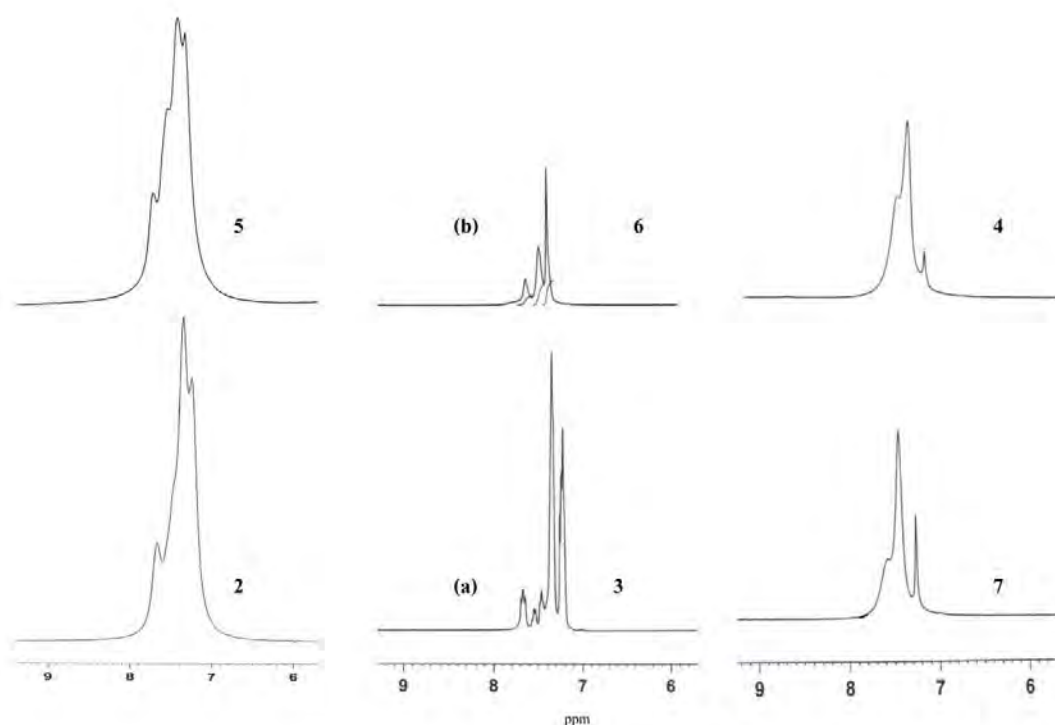
สำหรับการรายงานโครงสร้างผลึกของ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1 นั้น Rogez และคณะ เสนอว่า สาร 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral ในขณะที่ยังไม่มีรายงานโครงสร้างที่แน่นอนของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 แต่สำหรับอนุพันธ์ของ สารดังกล่าว $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{Hdppf-KP})_2]$ ที่มีโครงสร้างสี่เหลี่ยมแบนราบเสนอโดย Pinkas และคณะ

จากการเปรียบเทียบโครงสร้างของสารทั้งสองกลุ่มมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน (tetrahedral และ square planar) ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติการให้และรับอิเล็กตรอนของหมู่เกาะที่แตกต่าง แต่ถ้าพิจารณาสารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 โดยที่หมู่เกาะ SCN จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาก ประกอบกับอะตอมของหมู่ดังกล่าวมีขนาดใหญ่จึงอาจให้ผลเป็นโครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบได้



รูปที่ 4.3 ^1H -NMR spectra ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$

ซึ่งความแตกต่างดังกล่าวสอดคล้องกับผล uv-vis spectrometry นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้ศึกษา ^1H NMR spectroscopy ของสาร 1-3 ดังแสดงในรูปที่ 4.3 โดยตำแหน่งพีคของหมู่ phenyl ซึ่งอยู่ในช่วง 7-8 ppm สำหรับสารประกอบ Cl 1, Br 2 และ I 3 โดยสารประกอบ 1 เกิด phenyl rotation หรือการหมุนของหมู่เกาะกลุ่ม phenyl จึงพบเพียงหนึ่งพีคที่เกิดจากค่าเฉลี่ยของการหมุนของหมู่ดังกล่าว และการหมุนจะเปลี่ยนเป็นการสั่นและหยุดนิ่งในกรณีที่เปลี่ยน ligand เป็น Br และ I ตามลำดับ ดังที่พบการแยกของพีคในสารประกอบทั้งสอง อันเป็นผลจากอิทธิพลของการให้อิเลคตรอนของ Cl ที่มีมากกว่า ประกอบกับขนาดที่แตกต่างกันของหมู่ halide ซึ่งทำให้การให้และรับ อิเลคตรอนเป็นแบบ inverse halide order สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [7] นอกจากนี้การแทนที่เฮไลด์ ด้วย NO ยังจะส่งผลให้ ^1H NMR spectra ที่ได้เป็นแบบหยุดนิ่งมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4. 4 สำหรับในกรณีของสารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 แสดง phenyl static ในรูปที่ 4.4 โดยทั้งสองต่างให้พีคที่มีลักษณะคล้ายกัน



รูปที่ 4.4 แสดง ^1H NMR spectra ของ (a) $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (X= Br 2, I 3, SCN 4) และ (b) $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ (X = Br 5, I 6, SCN 7)

4.1 การศึกษานิกเกิลฟอสฟีน

4.2 การศึกษาพอร์ไฟรินและอนุพันธ์

พอร์ไฟริน อนุพันธ์และเมทัลโลพอร์ไฟรินที่เตรียมได้ แสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ให้ผลวิจัยสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ยืนยันโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน และโปรตอนตำแหน่งต่างๆ ได้ถูกแสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ผลการตรวจสอบแสดงตำแหน่งของโปรตอนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อเติมไอออนของโลหะนิกเกิลสำหรับทุกกรณีโดยแสดงค่า chemical shift ลดลงในทุกตำแหน่งฟิคของโปรตอน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้อย่างสมบูรณ์เมื่อไอออนของโลหะสามารถเข้าอยู่ในวงได้พอเหมาะ และการจัดเรียงตัวของนิกเกิลสามารถเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบได้ง่าย ดังพบในโครงสร้างของสารประกอบมหโมเลกุลของนิกเกิลชนิดต่างๆ จึงอาจจะสามารถเข้าอยู่ในวงได้ดีและเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d ระหว่างไอออนของโลหะกับวงพอร์ไฟรินได้ในกรณีสารประกอบโคบอลต์จะแสดงสมบัติพาราแมกเนติก ซึ่งไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี

ตารางที่ 4.2 ข้อมูลของ ^1H NMR spectroscopy ของ TPP และอนุพันธ์

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

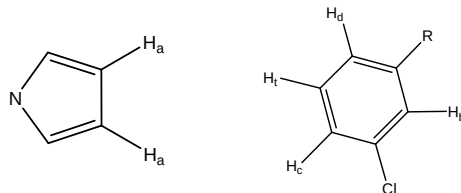
ตัวทำละลาย CDCl_3 J_{o-m} เป็นค่า coupling constant ระหว่างโปรตอน ตำแหน่ง Ortho- และ Meta-

ตารางที่ 4.3 ข้อมูลของ ^1H NMR spectroscopy ของ เมทัลโลพอร์ไฟริน (Zn และ Ni)บางชนิด

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

ตัวทำละลาย CDCl_3 J_{o-m} เป็นค่า coupling constant ระหว่างโปรตอน ตำแหน่ง Ortho- และ Meta-

จากการสังเคราะห์ให้ผลผลิต CoTPP 54.37%, CoTTP 58.10% และ CoTMP 50.67 % ตามลำดับ ทั้งนี้ พบว่าสารประกอบโคบอลต์ข้างต้นไม่สามารถตรวจสอบด้วย ^1H NMR spectroscopy เนื่องจาก Co^{2+} มีคุณสมบัติเป็นพาราแมกเนติก ซึ่งต้องทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่เหมาะสมต่อไปเช่น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ESR สเปกโทรสโกปี สำหรับกรณี TCP จะมีตำแหน่งโปรตอนบนวงของโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และข้อมูล ^1H NMR ของ TCP และ สารประกอบเมทัลโลพอร์ไฟริน MTCP ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) แสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.5 แสดงตำแหน่ง โปรตรอนของ TCP

ตารางที่ 4.4 ข้อมูลของ ^1H NMR spectroscopy ของ TCP และ MTCP

($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ และตามตำแหน่งของโปรตอนแสดงในรูปที่ 4)

Porphyrin (yield %)	Chemical shift/ppm				
	H_a	H_b	H_c	H_d	H_e
TCP (0.53)	8.84	8.20	7.80(J = 6 Hz)	7.80(2H,J = 6 Hz)	8.08(J = 6 Hz)
ZnTCP (88.14)	8.95	8.22	7.80(J = 6 Hz)	7.51(2H,J = 6 Hz)	8.12(J = 6 Hz)
NiTCP (66.32)	8.72	8.02	7.73(J = 6 Hz)	7.54(2H,J = 6 Hz)	7.91(J = 6 Hz)
CoTCP (61.28)	*				

ตัวทำละลาย CDCl_3 *ไม่สามารถตรวจสอบด้วย ^1H NMR spectroscopy เนื่องจาก Co^{2+} มีคุณสมบัติเป็นพาราแมกเนติก

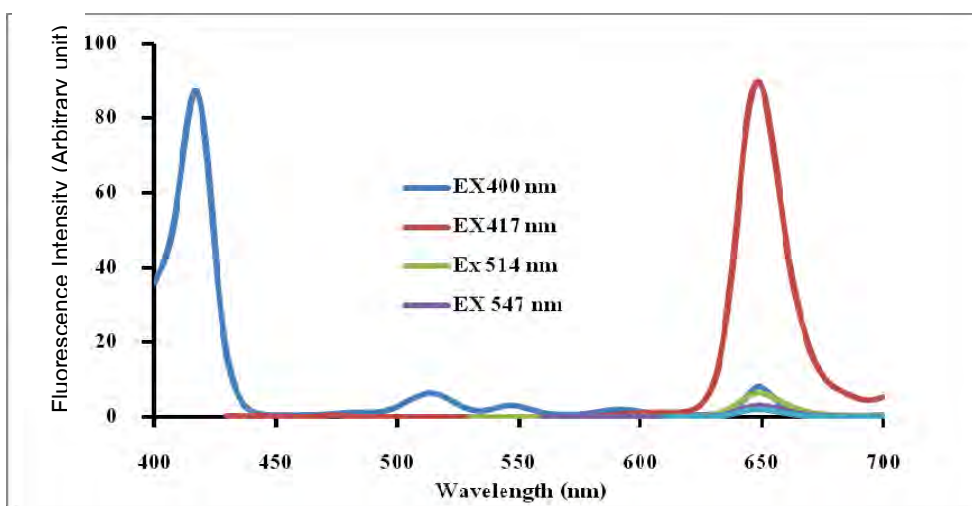
พอร์ไฟรินเป็นสารที่มีโครงสร้างที่เป็น conjugate ภายในวง การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงจะพบการดูดกลืนแสงในช่วง UV (370-430 nm) เป็นช่วงที่เรียกว่า "Soret band (S-band)" ซึ่งมีค่า extinction coefficient ประมาณ $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งการตรวจพบพีกนี้ จะเป็นเอกลักษณ์ของพอร์ไฟรินที่มีลักษณะของ $18-\pi$ electrons system^[16] ในการทดลองได้ติดตามอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงของค่าดังกล่าวเปรียบเทียบกับหมู่แทนที่ในตำแหน่งพาราของวงเบนซีน กลุ่มฟีนอกซีกลุ่มมักจะถูกรวบรวมในช่วง visible light (500-700 nm) ตัวเลขดังกล่าวนี้เรียกว่า "Q-bands" ซึ่งมีค่า extinction coefficient ประมาณ $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ต่ำกว่าในกรณีแรก ในการศึกษาพบว่ากลุ่มฟีนอกซีดังกล่าวนี้สัมพันธ์กับระดับพลังงานของ weak transition ของ first excitation state, $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ ^[16] ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าการดูดกลืน uv-vis spectroscopy และการวาวแสง fluorescence spectroscopy ของ TPP และอนุพันธ์ในตัวทำละลาย DMF

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

จากตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดลองพบว่าอนุพันธ์ของ TPP จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงช่วง S-band อย่างชัดเจนและมีแนวโน้มเป็นการเคลื่อนทาง red shift ทั้งหมดเมื่อเปรียบเทียบกับ TPP ทั้งนี้เนื่องจากระดับพลังงาน HOMO-LUMO และการแทนที่โปรตอนในวงเบนซีนในโครงสร้างซึ่งจะส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลงและส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านพันธะคู่ที่มีอยู่ในโครงสร้าง (π -conjugate system) ซึ่งจะพบว่าการดูดกลืนแสงในระดับ $S_0 \rightarrow S_2$ เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า^[17] โดยจะเห็นได้ชัดเจนในกรณี TMP กลุ่ม 4-methoxy จะส่งผลให้อิเล็กตรอนภายในวงมีมากขึ้น และ ช่วยลดระดับผลต่างพลังงานของ $S_0 \rightarrow S_1$ ดังที่พบค่าการดูดกลืนแสงที่สูงขึ้นสำหรับ S-band

การติดตามสมบัติการวาวแสงของ TPP และอนุพันธ์ได้ทำการศึกษาในช่วงความยาวคลื่น 400-700 nm หลังจากการกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นของ S-band (ของแต่ละชนิดสาร) พบค่าการวาวแสงที่มีความยาวคลื่น ช่วงประมาณ 650 nm ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ในการทดลองได้ศึกษาความยาวคลื่นแสงที่แตกต่างในการกระตุ้นโดยอาศัยค่าการดูดกลืนแสงทั้งในช่วง S-band และ Q-bands พบว่าค่าความยาวคลื่นของการวาวแสงยังตรงจพที่ตำแหน่งเดิม แต่ค่าความเข้มที่วาวแสงจะมีความแตกต่าง โดยค่าที่เหมาะสมที่สุด (โดยให้ค่าการเปล่งแสงมากที่สุด) คือความยาวคลื่นตำแหน่งที่เกิด S-band ดังแสดงในรูปที่ 4.6



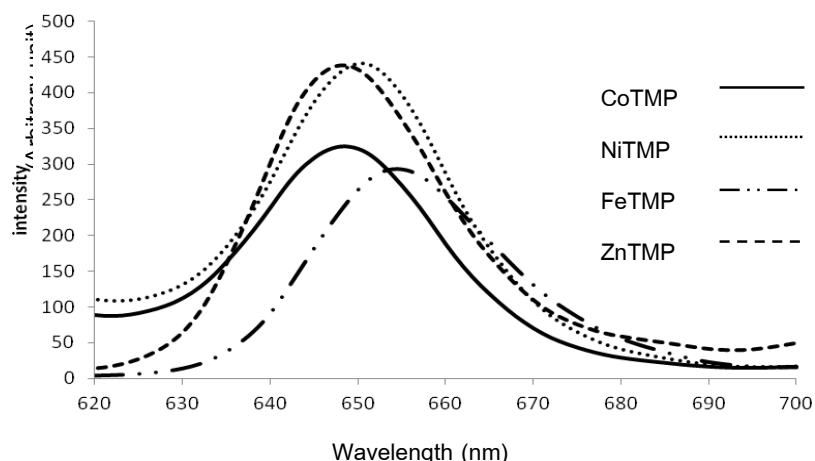
รูปที่ 4.6 แสดงการวาวแสงของ TPP และ อนุพันธ์ในตัวทำละลาย DMF

(EX = excitation wavelength, ความยาวคลื่นแสงที่ใช้กระตุ้น)

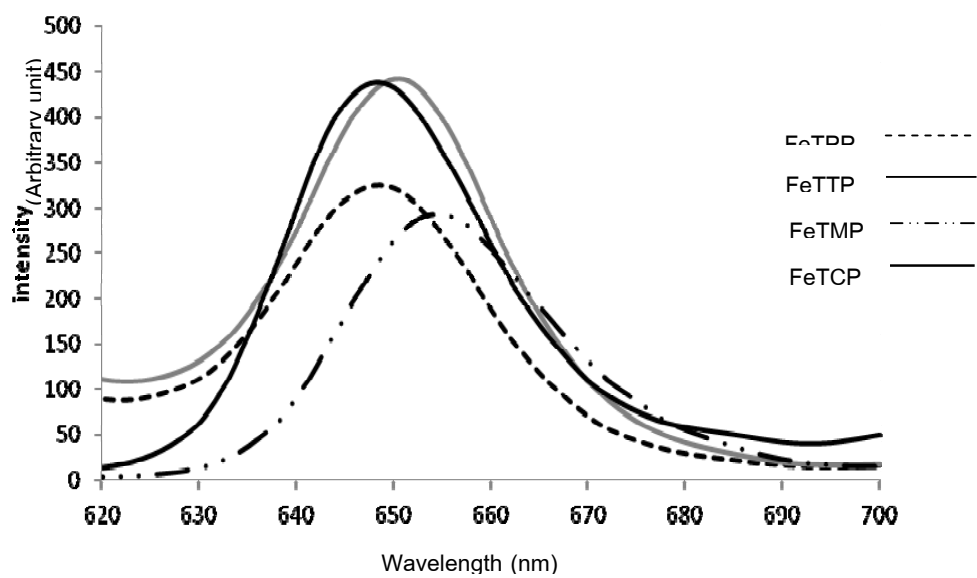
อิทธิพลของโลหะไอออนที่แตกต่างใน TMP ต่อการวาวแสงของสารประกอบ ได้ทำการทดสอบโดย เติมไอออนของโลหะทรานซิชันบางชนิด (Zn^{2+} , Ni^{2+} และ Co^{2+}) ทั้งนี้ได้ทดสอบ Fe^{2+} โดยทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกับกรณีโลหะไอออนชนิดอื่นๆ ลงไปในวงฟอร์ไพรีน พบว่าจะให้ค่าการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 และ 4.8

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า การดูดกลืนและการวาวแสงของ TPP และอนุพันธ์รวมทั้งเมทัลโลฟอร์ไพรีนบางชนิดในตัวทำละลาย DMF

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



รูปที่ 4.8 แสดงผลการทดลองเมื่อควบคุมชนิดของลิแกนด์ให้คงที่เป็น TMP พบว่าอิทธิพลของโลหะทรานซิชันไอออน มีผลต่อความยาวคลื่นของการวาวแสงของสารประกอบ โดยเหล็กและนิกเกิลมีแนวโน้มเลื่อนไปทาง red shift ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากขนาดของไอออนที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามการติดตามอิทธิพลของลิแกนด์ที่มีผลต่อการวาวแสงของสารประกอบกลุ่ม TPP และอนุพันธ์ ได้ศึกษาโดยควบคุมชนิดโลหะทรานซิชันไอออนเป็น Fe^{2+} ดังรูปที่ 4.8 โดยผลการทดลองแสดงการเคลื่อนไปทาง red shift สำหรับ ลิแกนด์ ชนิด TMP และ TTP ทั้งนี้อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการให้อิเล็กตรอนของหมู่ CH_3- สำหรับ TTP และ ของหมู่ CH_3O- สำหรับ TMP



รูปที่ 4.8 แสดงการวาวแสงของเหล็กไอออนต่อฟอโรฟรินชนิดต่างๆในตัวทำละลาย DMF

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การศึกษา สารประกอบนิกเกิลฟอสฟีน

ตัวทำละลายที่แตกต่างกันมีผลให้ uv-vis spectra ที่ได้แตกต่างกัน โดยใน toluene จะให้พีคที่ชัดเจนกว่า สารประกอบ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl } 1, \text{Br } 2, \text{I } 3$) แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณี สารประกอบ 3 สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000 cm^{-1} ตามลำดับ และจากงานวิจัยก่อนหน้าได้แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral (ทรงเหลี่ยมสี่หน้า) ซึ่งต่างจากอนุพันธ์สารประกอบ 4 ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น square planar (สี่เหลี่ยมแบนราบ) [9] จากการตรวจสอบทาง IR spectroscopy พบว่าตำแหน่งพีคของ NO stretching frequency มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์จาก SCN Br และ I ตามลำดับ โดยเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการอธิบายของ inverse halide order [7] ซึ่งให้ผลในทิศทางเดียวกันกับผลการทดลองทาง ^1H NMR spectroscopy กรณี สารประกอบ 1-3 โดยการหมุนของกลุ่ม phenyl จะมีค่าลดลงเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์เป็น Br และ I แสดงว่าการให้อิเล็กตรอนของ Cl เป็นได้ดีกว่า นอกจากนี้การแทนที่ halide ด้วย NO ยังทำให้เกิด phenyl static

5.1.2 การศึกษา สารประกอบพอร์ไฟริน และอนุพันธ์

การสังเคราะห์ TPP, TTP, TMP และ TCP ซึ่งสังเคราะห์ได้จากการนำไฟโรล มาให้ความร้อนกับอัลดีไฮด์ในกรดโพธิ์ฟอนิก และเปรียบเทียบการเปลี่ยนหมู่ของอัลดีไฮด์ (benzaldehyde, p-anisaldehyde, tolubenzaldehyde และ 3-chlorobenzaldehyde) เพื่อเตรียมอนุพันธ์ต่างๆ โดยให้ร้อยละของผลผลิตพอร์ไฟรินในช่วง 0.96%, 0.81%, 0.56% และ 0.53% สำหรับ TPP, TTP, TMP และ TCP ตามลำดับ

การสังเคราะห์ เมทัลโลพอร์ไฟริน ทำได้โดยนำ TPP และอนุพันธ์มาทำปฏิกิริยากับเกลือของโลหะเช่น ZnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 และ FeCl_2 เมื่อเติมเกลือของโลหะเหล่านี้เข้าไปในโครงสร้างของพอร์ไฟริน โดยเตรียมในสภาวะการให้ความร้อนใน DMF ได้ร้อยละของผลผลิตอยู่ในช่วง 50-90% และพบว่า ไอออนของโลหะที่ให้อัตราผลผลิตสูงสุดที่สุด คือ Zn^{2+} , Ni^{2+} และ Co^{2+} ตามลำดับ

ในการศึกษาคุณสมบัติทางแสงของ TPP อนุพันธ์ และเมทัลโลพอร์ไฟรินโดยเทคนิค uv-vis spectroscopy และ สมบัติการวาวแสง (fluorescence spectroscopy) ที่ความยาวคลื่น 300-700 nm พบว่า ค่าที่วัดได้ของสารที่เตรียมได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน คือ absorption spectra มีค่าประมาณ 420 nm และ emission spectra มีค่าประมาณ 650 nm แสดงว่าการเปลี่ยนหมู่เกาะตำแหน่งพาราของอัลดีไฮด์มีผลเพียงเล็กน้อยต่อชั้นระดับพลังงานของ TPP และอนุพันธ์ ประกอบกับยังคงรักษาสภาพโครงสร้างของพอร์ไฟรินให้เป็นวงอยู่ได้

เอกสารอ้างอิง

สารประกอบนิกเกิลฟอสฟีน

- [1] Goodgame, D.M., Venanzi, L.M., 1963, J. Chem. Soc. 616: 5909.
- [2] Eaton, S.S, Eaton, G.R., 1979, J. Chem. Educ. 56: 170
- [3] Feltham, R.D., 1964, Inorg. Chem. 3: 116.
- [4] Richens, D.T., Sykes, A.G., 1982, J. Chem. Soc., Dalton Trans. : 1621.
- [5] Chen, C., Yang, L.-M., 2005, Tet. Lett. 48: 2209.
- [6] Darkwa, J.W., J. Organometal, 2005, Chem. 690: 932.
- [7] Bartlett, M., Carlon, S., Collelly, N.G., Harding, D.J., Hayward, D., Orpen, A.G., Ray, C.D., Rieger, P.H., 1999, J. Chem. Soc., Chem. Commun. : 12403.
- [8] Tilset, M., Hamon, J.R., Hamon, P., 1998, J. Chem. Soc., Chem. Commun. : 765.
- [9] Pinkas, J., Bastl, Z., Slouf, M., Podlaha, J., Stephnika, P., 2001, New J. Chem. 25: 1215.
- [10] Rogez, G., Rebilly, J.N., Barra, A.L., Sorace, L., Blondin, G., Kirchner, N., 2005, Angew. Chem. Int. Ed. 44: 1876.

สารประกอบพอร์ไฟริน และอนุพันธ์

- [1] Porphyrin. <http://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin>[Online].
- [2] Kunkely H., Vogler H., Photodemetalation of silver (II) tetraphenylporphyrin., Inorganic Chemistry Communications, **10**, 2007, 479-481.
- [3] A. Wiehe, Y.M. Shaker, J.C. Brandt, S. Mebs, M.O. Senge. Lead structures for applications in photodynamic therapy. Part 1: Synthesis and variation of m-THPC (Temoporfin) related amphiphilic A2BC-type porphyrins, *Tetrahedron*, **23**, 2005, 5535-5564.
- [4] K. Berg, A. Hogset, L. Prasmickaite, A. Weyergang, A. Bonsted, A. Dietze, P.-J. Lou, S. Bown, O.-J. Norum, H.M.T. Møllergaard, P.K. Selbo. Photochemical internalization (PCI): A novel technology for activation of endocytosed therapeutic agents, *Medical Laser Application*, **21**, 2006, 239-250.
- [5] A.M. del, C. Battle Heme. Porphyrins porphyrias cancer and photodynamic therapy — a model for carcinogenesis, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **20**, 1993, 5-22.
- [6] Y. Ishikawa, N. Yamakawa, T. Uno. Synthetic control of interchromophoric interaction in cationic bis-porphyrins toward efficient DNA photocleavage and singlet oxygen production in aqueous solution, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **15**, 2007, 5230-5238.
- [7] B. Temelli, C. Unaleroglu. Synthesis of *meso*-tetraphenyl porphyrins via condensation of dipyrromethanes with *N*-tosyl imines, *Tetrahedron*, **65**, 2009, 2043-2050.
- [8] S. Zakavi, R. Omidyan, L. Ebrahimi, F. Heidarizadi. Substitution effects on the UV-vis and ^1H NMR spectra of the dications of *meso* and/or β substituted porphyrins with trifluoroacetic acid: Electron-deficient porphyrins compared to the electron-rich ones, *Inorganic Chemistry Communications*, **14**, 2011, 1827-1832.

- [9] C. B. Nielsen, F. C. Krebs. Aspects of investigating scrambling in the synthesis of porphyrins: different analytical methods, *Tetrahedron Letters*, **46**, 2005, 5935-5939.
- [10] R. W. Seidel, R. Goddard, C. Hoch, J. Breidung, I. M. Oppel. On the structure of unsolvated free-base 5,10,15,20-tetra(3-pyridyl)porphyrin, *Journal of Molecular Structure*, **985**, 2011, 307-315.
- [11] E. Scamporrino, P. Mineo, D. Vitalini. Covalent nano-clip and nano-box compounds based on free base porphyrins, *Tetrahedron*, **67**, 2011, 3705-3713.
- [12] P. Rothmund. Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes *Journal of American Chemical Society*, 1935, **57**, 2010–2011.
- [13] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine, *The journal of Organic Chemistry*, 1967, **32**, 476–476.
- [14] P. Moonsin, K. Sirithip, S. Jungsuttiwong, T. Keawin, T. Sudyoadsuk, V. Promarak. meso-Multi(iodophenyl) porphyrins: synthesis, isolation, and identification, *Tetrahedron Letters*, **52**, 2011, 4795-4798.
- [15] W. Zhou, Z. Cao, S. Jiang, H. Huang, L. Deng, Y. Liu, P. Shen, B. Zhao, S. Tan, X. Zhang. Porphyrins modified with a low-band-gap chromophore for dye-sensitized solar cells, *Organic Electronics*, **13**, 2012, 560-569.
- [16] G. Sargsyan, B. L. MacLeod, U. Tohgha, M. Balaz. Sequence and linker dependent chiral dimerization of DNA–porphyrin conjugates, *Tetrahedron*, **68**, 2012, 2093-2099.
- [17] N. Venkatramaiah, B. Ramakrishna, A. R. Kumar, N. Veeraiah, R. Venkatesan. Enhanced stokes shift of S₂ → S₀ emission and structural investigations of Sn(IV)Porphyrins doped hybrid borate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, **513**, 2012, 318-323.

ภาคผนวก

การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติสเปกโตรสโกปิกของ

สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีน

The Synthesis and Spectroscopic Study of

Nickel Phosphine Complexes

สมลักษณ์ เรืองสุทธินฤภาพ* และสุภากร บุญยืน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

บทคัดย่อ

สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีนมักถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด cross-coupling reaction อย่างแพร่หลาย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ and SCN) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง NiX_2 และ PPh_3 ซึ่งให้ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 62-81% และ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ให้ผลผลิตสูงที่สุด จากการตรวจวัดโดย uv-vis spectroscopy ใน toluene พีกที่ได้มีลักษณะเรียบ แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณี $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000 cm^{-1} สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ตามลำดับ ^1H NMR spectroscopy ของ สารประกอบ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ แสดงการหมุนของโปรตรอนในกลุ่มฟีนิลอย่างอิสระและมีแนวโน้มหยุดหมุนเมื่อเปลี่ยนหมู่เกาะเป็น Br และ I ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอิทธิพลที่แตกต่างกันของกลุ่มเฮไลด์ที่ได้ทำการศึกษา ปฏิกิริยาระหว่าง $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ และ โซเดียมไนไตรท์ทำให้เกิดการแทนที่ halide โดย NO ได้ $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ or SCN) ร้อยละผลผลิตอยู่ในช่วง 36-56% ^1H NMR spectroscopy แสดงการหยุดหมุนอย่างสมบูรณ์ของโปรตรอนในกลุ่มฟีนิล นอกจากนี้ผลวิเคราะห์ทาง IR spectroscopy ของ $[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ แสดง V_{NO} ตำแหน่ง 1638 และ 1745 cm^{-1} ตามลำดับ

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

Abstract

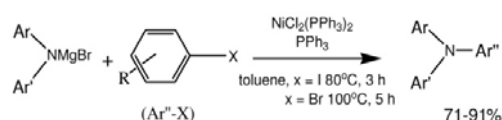
Nickel phosphine catalyst complexes have been widely used as a catalyst in Cross-coupling reaction. Reflux reaction between NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and PPh_3 yield 62-88 % of $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$, whereas $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ gave the highest yield. The uv-visible spectroscopy in toluene for $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ showed clear charge transfer at 20,000 and 25,000 cm^{-1} , assigned for $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ and $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$, respectively. The phenyl rotation was observed in $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, by using ^1H NMR Spectroscopy in which the phenyl oscillation and static were found in $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$, suggesting the different halide influence phenyl rotation. Further reaction between $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and sodium nitrite, lead to the substitution of halide by NO and gave only 36-56% yield of $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ or SCN). The ^1H NMR spectra showed phenyl static for all samples. The IR spectroscopy showed the NO peaks (V_{NO}) at 1638 and 1745 cm^{-1} , for

$[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ respectively. This results exhibit that Br is the better donor ligand than I as lower V_{NO} .

Keywords: nickel catalyst

1. บทนำ

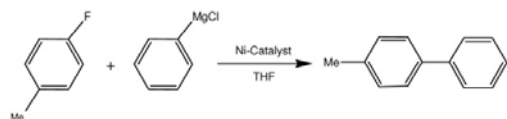
สารประกอบชนิดนิกเกิลฟอสฟีนถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายๆ ปฏิกิริยา [1-4] ดังตัวอย่างที่ได้เสนอโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวจีนในปี 2005 เสนอโดย Chen Chen และ Lian-Ming Yang [5] นี่เป็นการใช้ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในสมการแสดงปฏิกิริยาที่ 1



สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 1

แสดงการใช้ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การต่อเชื่อมพันธะระหว่างไนโตรเจนและ คาร์บอนโดยเฉพาะ คาร์บอนในวงเบนซีนมักเกิดขึ้นได้ยาก แต่จากการใช้ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเชื่อมระหว่างพันธะดังกล่าวเกิดขึ้นได้ง่าย ตัวอย่างปฏิกิริยา cross-coupling ของ aryl fluorides และ grignard reagent โดยใช้ nickel catalysts [6] ได้แสดงในสมการแสดงปฏิกิริยาที่ 2



สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 2

แสดงการใช้ Ni-catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

cross-coupling

ปฏิกิริยาดังกล่าวจะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แตกต่างกันตามชนิดของ nickel phosphine catalyst โดยในงานวิจัยดังกล่าวได้แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยน ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]$ เป็น $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ และ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ จะให้ปริมาณ ผลิตภัณฑ์เป็น 38, 28 และ 14 % ตามลำดับ จะเห็น

ได้ว่าอิทธิพลของลิแกนด์จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน นอกจากนี้การมีคลอรีนในโมเลกุลดังกล่าวจะทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดได้ไม่มากนักสำหรับกรณี $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ และ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ซึ่งต่างจากปฏิกิริยาที่แสดงในรูปที่ 1

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาอิทธิพลและสมบัติของสาร เมื่อเปลี่ยนหมู่ลิแกนด์กลุ่มเฮไลด์จาก Cl เป็น Br, I และ SCN ตามลำดับ โดยผลจากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ จะสะท้อนถึงสมบัติการให้อิเล็กตรอนที่ต่างกันของธาตุกลุ่มเฮไลด์ โดยจะสามารถอธิบายผลที่ไม่เป็นไปตามสมมุติฐาน คุณสมบัติ electronegativity ดังในรายงานของ Connolly [7] และ Tilset [8] ในปี 1999 และ 1998 ตามลำดับ นอกจากนี้งานวิจัยยังเปรียบเทียบอิทธิพลการแทนที่กลุ่ม halide ด้วย NO และศึกษาสมบัติทางเคมีของสารที่เตรียมได้

2. อุปกรณ์และวิธีการ

การสังเคราะห์ได้เริ่มจากปฏิกิริยาของสารระหว่างสารประกอบ NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ และ SCN) และ triphenyl phosphine (PPh_3) ภายใต้สภาวะความร้อนสูงในระบบที่บีวทานอลเป็นตัวทำละลาย ผลการศึกษาได้ผลึกของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ เมื่อลดอุณหภูมิให้เย็น ตกผลึกช้าเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์ แล้วจึงนำไปหาปริมาณร้อยละผลผลิตที่ได้ นอกจากนั้นสาร $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ จะถูกนำไปทำปฏิกิริยากับ sodium nitrite ซึ่งจะเกิดการแทนของหมู่เฮไลด์ โดยหมู่ ไนโตรซิล (NO) ได้สารประกอบ $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ซึ่งสารประกอบทั้งหมดจะถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนที่จะนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆ เปรียบเทียบกับ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ โดยเทคนิค uv-visible spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) IR spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) และ ^1H NMR spectroscopy (Bruker 400 MHz FT-NMR spectrometer ในตัวทำละลาย CDCl_3 ที่มี tetramethylsilane, TMS เป็นสารมาตรฐาน)

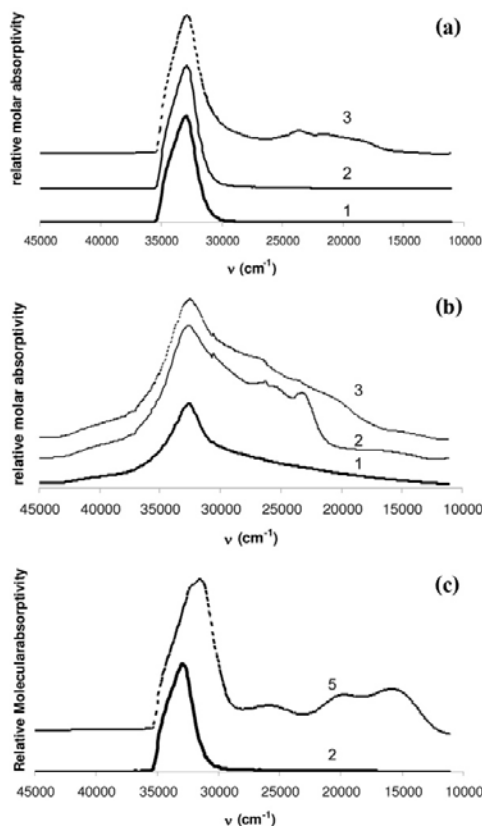
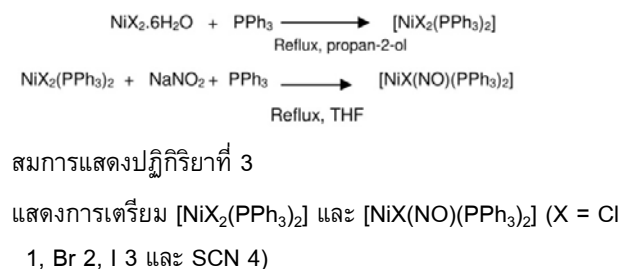
3. ผลการทดลองและวิจารณ์

สมการแสดงปฏิกิริยาที่ 3 แสดงวิธีการเตรียมสารประกอบ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ และตาราง 1 แสดงสารประกอบที่เตรียมได้ สมบัติทางเคมีได้ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค uv-vis

spectroscopy และ ^1H NMR spectroscopy ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (X= Cl 1, Br 2, I 3 และ SCN 4) ได้แสดงใน รูปที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ร้อยละผลผลิตของสารประกอบที่เตรียมได้ NO stretching frequency และลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้

สารประกอบ	ร้อยละผลผลิต (% yield)	IR ($\text{cm}^{-1}/\text{V}_{\text{NO}}$)	ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้
$[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1	81		ผลิตภัณฑ์เล็กสีเขียวเข้ม
$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 2	62		ผลิตภัณฑ์เล็กสีเขียวอ่อน
$[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 3	63		ผลิตภัณฑ์เล็กสีม่วง
$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4	75		ผลิตภัณฑ์เล็กสีส้มอ่อน
$[\text{NiBr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 5	47	1638	ผลิตภัณฑ์เล็กสีม่วง
$[\text{NiI}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 6	36	1745	ผลิตภัณฑ์เล็กสีม่วง
$[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7	56	1633	ผลิตภัณฑ์เล็กสีส้มอ่อน

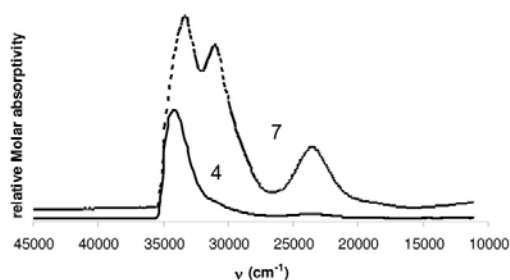


รูปที่ 1 แสดง uv-vis spectra ของ 1, 2 และ 3 ใน สารละลาย (a) toluene (b) dichloromethane และ (c) สารประกอบ 2

และ 5 ใน toluene

ผลผลิตที่ได้จะอยู่ในช่วง 60-80% โดยสารประกอบไนโตรจะให้ผลผลิตต่ำกว่า และด้วยกลุ่ม NO ที่สามารถตรวจสอบตำแหน่งฟิคของ NO stretching frequency ซึ่งให้ค่าความถี่ประมาณ 1630 cm^{-1} และจากผลการทดลองพบว่าค่าของตำแหน่งดังกล่าวแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของเฮไลต์ที่เกาะอยู่ด้วย โดยมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์จาก SCN Br และ I ตามลำดับ ผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [7,8] ที่ได้กล่าวถึงสมบัติ inverse halide order โดยความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของธาตุกลุ่มเฮไลต์ที่ไม่เป็นไปตามสมมุติฐานที่ใช้คุณสมบัติ electronegativity, EN และมักจะให้ผลในทางกลับกันเมื่อเกิดพันธะกับโลหะ อย่างไรก็ตามข้อมูลที่แสดงนี้ก็ก็เป็นเพียงข้อมูลเบื้องต้น ซึ่งสมบัติดังกล่าวนี้ยังสามารถตรวจพบได้ในผลการทดลองตอนต่อไป

uv-vis spectroscopy ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl } 1, \text{Br } 2, \text{I } 3$) แสดงในรูปที่ 1 (a) และ 1 (b) สำหรับกรณีนี้ที่ตรวจสอบในตัวทำละลาย toluene และ dichloromethane ตามลำดับ จากข้อมูลในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าตัวทำละลายมีผลต่อภาพ uv-vis spectra โดยสารละลายที่ศึกษาใน toluene จะให้ผลที่ชัดเจนกว่ากรณีศึกษาใน dichloromethane จากรูปที่ 1 (a) และ 1 (b) สาร $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1 สามารถตรวจพบแต่เพียง charge transfer peak แต่สำหรับกรณี $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 3 พบฟิคของ d-d transition โดยที่ความถี่ 20000 และ 25000 cm^{-1} น่าจะเป็น transition ระหว่าง $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Pinkas และคณะ [9] ซึ่งศึกษา energy diagram ชนิด tanabe sugano diagram จากภาพ uv-vis spectra พบว่าเมื่อแทนที่เฮไลต์ด้วย NO หนึ่งหมู่ ตำแหน่งฟิคแยกออกจากกันชัดเจนขึ้นดังแสดงในรูปที่ 1 (c) ทั้งนี้อาจเป็นผลของอิเล็กตรอนของ NO ประกอบกับอิทธิพลของตัวทำละลาย นอกจากนี้ uv-vis spectra ของสารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 แสดงในรูปที่ 2

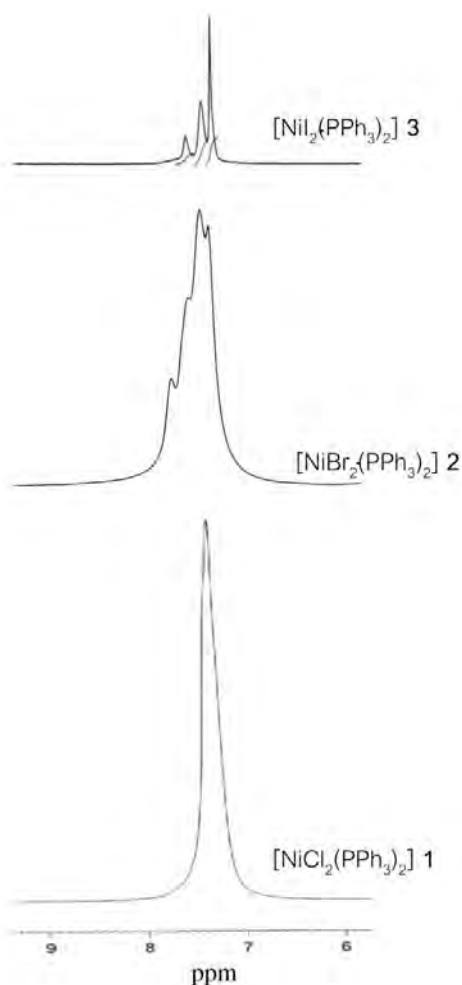


รูปที่ 2 uv-vis spectra ของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 ใน toluene

จากข้อมูลภาพของ uv-vis spectra พบว่า สารประกอบที่ 2 แสดง charge transfer peak ที่สูงและมีการดูดกลืนแสงที่ความถี่ประมาณ $34 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงค่ามากกว่าของสารประกอบอื่น ประกอบกับ d-d transition ของสารดังกล่าวก็แยกกันอย่างชัดเจนขึ้น แต่การอธิบายในเชิง molecular orbital อาจทำได้ยาก แต่จะแสดงเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างระดับชั้น $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$ และ $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ ของโลหะที่ความถี่ประมาณ 23000 และ 31000 cm^{-1} ตามลำดับ [10]

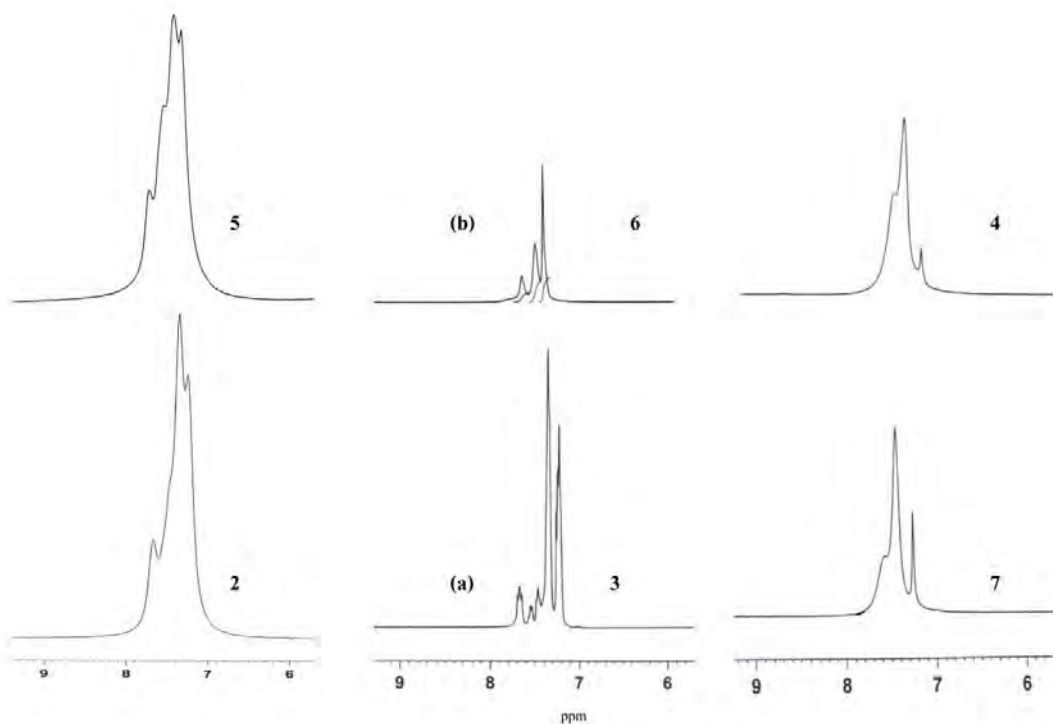
สำหรับการรายงานโครงสร้างผลึกของ $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1 นั้น Rogez และคณะ [10] เสนอว่า สาร 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral ในขณะที่ยังไม่มีรายงานโครงสร้างที่แน่นอนของ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 แต่สำหรับอนุพันธ์ของสารดังกล่าว $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{Hdppf-kP})_2]$ ที่มีโครงสร้างสี่เหลี่ยมแบนราบเสนอโดย Pinkas และคณะ [9]

จากการเปรียบเทียบโครงสร้างของสารทั้งสองกลุ่มมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน (tetrahedral และ square planar) ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติการให้และรับอิเล็กตรอนของหมู่เกาะที่แตกต่างกัน แต่ถ้าพิจารณาสารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 โดยที่หมู่เกาะ SCN จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาก ประกอบกับอะตอมของหมู่ดังกล่าวมีขนาดใหญ่จึงอาจให้ผลเป็นโครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบได้



รูปที่ 3 ^1H -NMR spectra ของ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$

ซึ่งความแตกต่างดังกล่าวสอดคล้องกับผล uv-vis spectrometry นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้ศึกษา ^1H NMR spectroscopy ของสาร 1-3 ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยตำแหน่งพีคของหมู่ phenyl ซึ่งอยู่ในช่วง 7-8 ppm สำหรับสารประกอบ Cl 1, Br 2 และ I 3 โดยสารประกอบ 1 เกิด phenyl rotation หรือการหมุนของหมู่เกาะกลุ่ม phenyl จึงพบเพียงหนึ่งพีคที่เกิดจากค่าเฉลี่ยของการหมุนของหมู่ดังกล่าว และการหมุนจะเปลี่ยนเป็นการสั่นและหยุดนิ่งในกรณีที่เปลี่ยน ligand เป็น Br และ I ตามลำดับ ดังที่พบการแยกของพีคในสารประกอบทั้งสอง อันเป็นผลจากอิทธิพลของการให้อิเลคตรอนของ Cl ที่มีมากกว่าประกอบกับขนาดที่ต่างกันของหมู่ halide ซึ่งทำให้การให้และรับ อิเลคตรอนเป็นแบบ inverse halide order สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [7] นอกจากนี้การแทนที่เฮไลด์ ด้วย NO ยังจะส่งผลให้ ^1H NMR spectra ที่ได้เป็นแบบหยุดนิ่งมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4 สำหรับในกรณีของสารประกอบ $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 4 และ $[\text{Ni}(\text{SCN})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 7 แสดง phenyl static ในรูปที่ 4 โดยทั้งสองต่างให้พีคที่มีลักษณะคล้ายกัน



รูปที่ 4 แสดง ^1H NMR spectra ของ (a) $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}$ 2, I 3, SCN 4) และ (b) $[\text{NiX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}$ 5, I 6, SCN 7)

4. สรุปผล

ตัวทำละลายที่แตกต่างกันมีผลให้ uv-vis spectra ที่ได้แตกต่างกัน โดยใน toluene จะให้พีคที่ชัดเจนกว่า สารประกอบ $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 1, Br 2, I 3) แสดง charge transfer ที่ชัดเจน และกรณี สารประกอบ 3 สามารถอธิบาย d-d transition ได้เป็น $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ และ $^3\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ ที่ความถี่เฉลี่ย 20000 และ 25000 cm^{-1} ตามลำดับ และจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ 1-3 มีโครงสร้างเป็น tetrahedral (ทรงเหลี่ยมสี่หน้า) [10]

ซึ่งต่างจากอนุพันธ์สารประกอบ 4 ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น square planar (สี่เหลี่ยมแบนราบ) [9] จากการตรวจสอบทาง IR spectroscopy พบว่าตำแหน่งพีคของ NO stretching frequency มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์จาก SCN Br และ I ตามลำดับ โดยเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการอธิบายของ inverse halide order [7] ซึ่งให้ผลในทิศทางเดียวกันกับผลการทดลองทาง ^1H NMR spectroscopy กรณีสารประกอบ 1-3 โดยการหมุนของกลุ่ม phenyl จะมีค่าลดลงเมื่อเปลี่ยนลิแกนด์เป็น Br และ I แสดงว่าการให้อิเล็กตรอนของ Cl เป็นได้ดีกว่า นอกจากนี้การแทนที่ halide ด้วย NO ยังทำให้เกิด phenyl static

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Goodgame, D.M., Venanzi, L.M., 1963, J. Chem. Soc. 616: 5909.
- [2] Eaton, S.S, Eaton, G.R., 1979, J. Chem. Educ. 56: 170.
- [3] Feltham, R.D., 1964, Inorg. Chem. 3: 116.
- [4] Richens, D.T., Sykes, A.G., 1982, J. Chem. Soc., Dalton Trans. : 1621.
- [5] Chen, C., Yang, L.-M., 2005, Tet. Lett. 48: 2209.
- [6] Darkwa, J.W., J. Organometal, 2005, Chem. 690: 932.
- [7] Bartlett, M., Carfon, S., Collelly, N.G., Harding, D.J., Hayward, D., Orpen, A.G., Ray, C.D., Rieger, P.H., 1999, J. Chem. Soc., Chem. Commun. : 12403.
- [8] Tilset, M., Hamon, J.R., Hamon, P., 1998, J. Chem. Soc., Chem. Cummun. : 765.
- [9] Pinkas, J., Bastl, Z., Slouf, M., Podlaha, J., Stephnika, P., 2001, New J. Chem. 25: 1215.
- [10] Rogez, G., Rebilly, J.N., Barra, A.L., Sorace, L., Blondin, G., Kirchner, N., 2005, Angew. Chem. Int. Ed. 44: 1876.

สมบัติทางแสงของพอร์ไฟรินและเมทัลโลพอร์ไฟริน
The Spectroscopy of Porphyrin and Metallo-Porphyrin

สุภกร บุญยยืน*, สมลักษณ์ เรืองสุทรินฤภาพ, กมลเนตร จันทร์แสง และรัตนกร นาคทอง
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Supakorn Boonyuen*, Somluck Ruangsuttinarupap, Kamolnetr Chanseang
and Ratanakorn Narkthong

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,
Rangsit Centre, Klong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120*

Narongsak Chaichit

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,
Rangsit Centre, Klong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

พอร์ไฟรินเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถพบได้ตามธรรมชาติ เช่น ในฮีมของเซลล์เม็ดเลือดแดง ในคลอโรฟิลล์ และในวิตามินบี 12 พอร์ไฟรินเป็นสารประกอบ วงขนาดใหญ่ และมีความเป็นอะโรมาติก ซึ่งทำให้พอร์ไฟรินมีสมบัติพิเศษในการนำไปประยุกต์ใช้ได้ในงานหลายด้าน งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin (TPP), p-methyltetraphenylporphyrin (TTP), p-methoxyporphyrin (TMP) และ tetrakis (3-chlorophenyl) porphyrin (TCP) ซึ่งสังเคราะห์ได้โดยการนำสารตั้งต้นไพโรลมาให้ความร้อนกับอัลดีไฮด์ในกรดพอร์ฟิโอนิก การศึกษาวิจัยนี้สนใจเปลี่ยนชนิดอัลดีไฮด์ต่าง ๆ ประกอบด้วย benzaldehyde, p-anisaldehyde, tolubenzaldehyde และ 3-chlorobenzaldehyde เพื่อเตรียมอนุพันธ์ที่แตกต่างกัน พบว่าให้ร้อยละของผลผลิตต่ำ 0.96, 0.81, 0.56 และ 0.53 % สำหรับ TPP, TTP, TMP และ TCP ตามลำดับ จากนั้นนำ TPP และอนุพันธ์มาทำปฏิกิริยากับ ZnCl_2 , NiCl_2 และ CoCl_2 เพื่อเติมโลหะเหล่านี้เข้าไปในโครงสร้างกลางวงของพอร์ไฟรินที่เตรียมในสภาวะการให้ความร้อนในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ได้ผลผลิตอยู่ในช่วง 50-90 % TPP และอนุพันธ์ รวมทั้ง เมทัลโลพอร์ไฟรินได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงโดยเทคนิค UV สเปกโทรสโกปี พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเป็นพอร์ไฟรินโดยให้ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 420-430 nm และเมื่อศึกษาสมบัติการเรืองแสง (fluorescence) ของพอร์ไฟรินที่สังเคราะห์ได้ ถ้ากระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 420 nm จะให้ค่าการเรืองแสง ประมาณ 650 nm

คำสำคัญ : พอร์ไฟริน, เตตระฟีนิลพอร์ไฟริน, โลหะพอร์ไฟริน

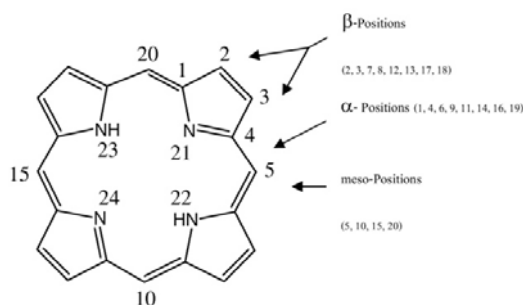
Abstract

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

Key words: porphyrins, tetraphenylporphyrin, metalloporphyrin

1. บทนำ

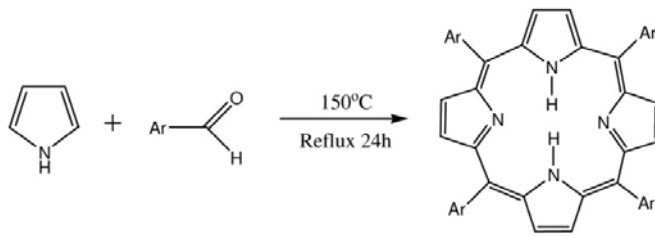
พอร์ไฟริน (porphyrin) เป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่ซึ่งมาจากคำว่า pupple เป็นภาษากรีก แปลว่าสีม่วง พอร์ไฟรินมีโครงสร้างประกอบด้วยวงไพโรล (pyrrole) จำนวน 4 หน่วย แต่ละหน่วยเชื่อมต่อกันด้วย methane bridge ($=\text{CH}-$) ดังรูปที่ 1 มีทั้งหมด 22π อิเล็กตรอน แต่มีเพียง 18π อิเล็กตรอน เท่านั้นที่เกิดการเคลื่อนที่ได้ตาม [Hückel's rule](#) ($4n + 2\pi$ อิเล็กตรอน) จึงทำให้โมเลกุลมีความเป็นอะโรมาติกโครงสร้างแสดงเลขระบุตำแหน่งของคาร์บอนในวง [1]



รูปที่ 1 โครงสร้างของพอร์ไฟริน (กำหนดตัวเลขตามตำแหน่งเพื่อเรียกในการเพิ่มหมู่แทนที่)

พอร์ไฟรินพบได้มากตามธรรมชาติทั้งในพืชและสัตว์ มีความสำคัญต่อระบบเซลล์ของสิ่งมีชีวิต กล่าวคือพอร์ไฟรินเป็นโครงสร้างหลักของฮีม (heme) ในฮีโมโกลบิน (hemoglobin) ของสัตว์ชั้นสูง และในไมโอโกลบิน (myoglobin) ของสัตว์ชั้นต่ำ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการขนส่งออกซิเจนในสิ่งมีชีวิต พอร์ไฟรินยังเป็นโครงสร้างหลักของวิตามินบี 12 ที่มีตามอวัยวะต่าง ๆ ของสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ เช่น ในตับหรือลำไส้ใหญ่ และยังเป็นโครงสร้างของเอนไซม์ที่มีหน้าที่ในการสลายกรดไขมัน ฮอร์โมน และช่วยในการกำจัดสารพิษออกจากร่างกาย เช่น เอนไซม์ cytochrome P450 monooxygenase ส่วนในพืชจะเป็นพวกที่มีเม็ดสี โดยเฉพาะที่มีสีเขียว เช่น คลอโรฟิลล์ (chlorophyll) และ คลอโรอิน (chlorin) ที่ใช้ในการสังเคราะห์แสง นอกจากนี้พอร์ไฟรินยังเป็นโครงสร้างหลักของไซโตโครม (cytochrome) ที่ใช้ในการขนส่งอิเล็กตรอนในกระบวนการหายใจของแบคทีเรีย ยีสต์ พืช และสัตว์ เป็นต้น [1-11]

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

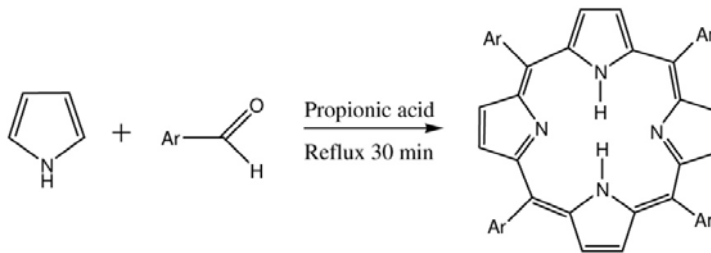


รูปที่ 2

การสังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin

โดยวิธี Rothemund

[12]



รูปที่ 3

การสังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin โดยวิธี

Adler

และคณะ

ต่อมาอีกประมาณ 31 ปี Adler และคณะ [13] ได้สังเคราะห์ meso-tetraphenylporphyrin ขึ้น ในปี ค.ศ. 1967 โดยใช้สารตั้งต้นชนิดเดียวกันและทำปฏิกิริยากันในกรดพริโอนิก (propionic acid) แต่ให้ความร้อนเพียง 30 นาที จะเกิด 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin ซึ่งได้ร้อยละของผลผลิตมากกว่า 20 % ปฏิกิริยาแสดงดังรูป 3

การสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin (TPP) ด้วยวิธีนี้มีการใช้กันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากให้ ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูง และในปริมาณที่สูงกว่าวิธีแรก การเปลี่ยนแปลงหมู่เกาะที่ตำแหน่ง meso- สามารถทำได้โดยใช้อัลดีไฮด์และไพโรลที่มีหมู่แทนที่ต่างกัน ข้อเสียของวิธีนี้คือการใช้กรดไพโรลิก ซึ่งทำให้ร้อยละผลผลิตต่ำและผลิตภัณฑ์ที่เกิดการปนเปื้อนหรือเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ง่าย อย่างไรก็ตาม ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับชนิดและธรรมชาติของสารตั้งต้น

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาสังเคราะห์สารและศึกษาสมบัติของ TPP และอนุพันธ์ และเมทัลโลพอร์ไฟริน โดยเทคนิค UV และ fluorescence spectroscopy เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการทำเป็นสีย้อมเซลล์แสงอาทิตย์

2. วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์ TPP และอนุพันธ์ (TTP, TMP และ TCP) ทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างเบนซัลดีไฮด์ (3 โมล) และไพโรล (0.5 โมล) ตามวิธีของ Adler [13] โดยให้ความร้อนภายใต้ตัวทำละลายชนิดกรด ไพโรลิกที่อุณหภูมิ 141 °C เป็นเวลา 45 นาที หลังจากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องและให้ตกผลึกในอ่างน้ำแข็ง ล้างผลึกที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้งโดยใช้เมธานอล ผลึกที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งโดยการกรองผ่านคอลัมน์ (silica gel, dichloro-methane : hexane, 50 : 50) หลังจากนั้นจึงเก็บผลึกที่ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์และเติมโลหะในลำดับต่อไป ในการศึกษาได้ทำการทดลองเปลี่ยนหมู่ อัลดีไฮด์จากเบนซัลดีไฮด์เป็น p-anisaldehyde, tolubenzaldehyde และ 3-chlorobenzaldehyde การสังเคราะห์เมทัลโลพอร์ไฟรินทำโดยเตรียม สารประกอบของโลหะ เช่น $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ และ $FeCl_2$ (0.3 โมล) ละลายในตัวทำละลาย dimethyl-formamide DMF และเติมพอร์ไฟรินหรืออนุพันธ์ที่เตรียมได้ข้างต้น (TPP, TTP, TMP และ TCP) สัดส่วนพอร์ไฟรินต่อไอออนของโลหะเป็น 1 โมล ต่อ 3

โมล ในสภาวะที่ให้ความร้อนในตัวทำละลาย DMF ที่อุณหภูมิ 155 °C โดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งตามวิธีข้างต้น เช่นเดียวกับการเตรียมพอร์ไฟรินก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) fluorescence spectroscopy (Perkin Elmer FT spectrometer) และ ^1H NMR spectroscopy (Bruker 400 MHz FT-NMR spectrometer) ในตัวทำละลาย CDCl_3 ที่มี tetramethylsilane, TMS เป็นสารมาตรฐาน)

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

พอร์ไฟริน อนุพันธ์ และเมทัลโลพอร์ไฟรินที่เตรียมได้แสดงในตารางที่ 1 และ 2 ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR spectroscopy ให้ผลวิจัยสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้

[10,14] ยืนยันโครงสร้างที่คล้ายคลึงกันและโปรตอนตำแหน่งต่าง ๆ ได้ถูกแสดงในตารางที่ 1 และ 2 ผลการตรวจสอบแสดงตำแหน่งของโปรตอนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อเติมไอออนของโลหะนิกเกิลสำหรับทุกกรณีโดยแสดงค่า chemical shift ลดลงในทุกตำแหน่งฟิคของโปรตอน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้อย่างสมบูรณ์เมื่อไอออนของโลหะสามารถเข้าอยู่ในวงได้พอเหมาะ และการจัดเรียงตัวของนิกเกิลสามารถเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบได้ง่าย ดังพบในโครงสร้างของสารประกอบโมเลกุลของนิกเกิลชนิดต่าง ๆ [15] จึงอาจจะสามารถเข้าอยู่ในวงได้ดีและเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนใน ออร์บิทัล d ระหว่างไอออนของโลหะกับวงพอร์ไฟรินได้ในกรณีสารประกอบโคบอลต์จะแสดงสมบัติพาราแมกเนติก ซึ่งไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี

ตารางที่ 1 ข้อมูลของ ^1H NMR spectroscopy ของ TPP และอนุพันธ์

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

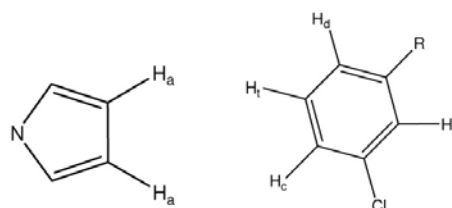
ตัวทำละลาย CDCl_3 , J_{o-m} เป็นค่า coupling constant ระหว่างโปรตอนตำแหน่ง ortho และ meta

ตารางที่ 2 ข้อมูลของ ^1H NMR spectroscopy ของเมทัลโลพอร์ไฟริน (Zn และ Ni) บางชนิด

Porphyrin (yield %)	Chemical shift/ppm						
	Proton					Group	
	β -position in pyrrole	Ortho	Meta	Para	J_{o-m} (Hz)	-OCH ₃	-CH ₃
ZnTPP (87.28)	8.94	8.20	7.74	7.78	6	-	-
ZnTTP (75.90)	8.95	8.09	7.52	-	7	-	2.62
ZnTMP (90.56)	8.99	8.12	7.29	-	7	4.50	-
NiTTP (60.83)	8.50	7.89	7.45	-	7	-	2.70
NiTPP (54.37)	8.74	8.00	7.67	7.69	6	-	-
NiTMP (76.64)	8.79	7.70	7.25	-	7	4.10	-

ตัวทำละลาย CDCl₃, J_{o-m} เป็นค่า coupling constant ระหว่างโปรตอนตำแหน่ง ortho และ meta

การสังเคราะห์ให้ผลผลิต CoTPP 54.37 %, CoTTP 58.10 % และ CoTMP 50.67 % ตามลำดับ ทั้งนี้พบว่าสารประกอบโคบอลต์ข้างต้นไม่สามารถตรวจสอบด้วย ¹H NMR spectroscopy เนื่องจาก Co²⁺ มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก ซึ่งต้องทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่เหมาะสมต่อไป เช่น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ESR สเปกโทรสโกปี สำหรับกรณี TCP จะมีตำแหน่งโปรตอนบนวงของโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 4 และข้อมูล ¹H NMR ของ TCP และ สาร ประกอบเมทัลโลพอร์ไฟริน MTCP (M = Zn, Ni, Co) แสดงในตารางที่ 3



รูปที่ 4 แสดงตำแหน่งโปรตรอนของ TCP

ตารางที่ 3 ข้อมูลของ ¹H NMR spectroscopy ของ TCP และ MTCP (M = Zn, Ni, Co และตามตำแหน่งของโปรตอนทีแสดงในรูปที่ 4)

Porphyrin (yield %)	Chemical shift/ppm				
	H _a	H _b	H _c	H _t	H _d
TCP (0.53)	8.84	8.20	7.80 (J = 6 Hz)	7.80 (2H, J = 6 Hz)	8.08 (J = 6 Hz)
ZnTCP (88.14)	8.95	8.22	7.80 (J = 6 Hz)	7.51 (2H, J = 6 Hz)	8.12 (J = 6 Hz)
NiTCP (66.32)	8.72	8.02	7.73 (J = 6 Hz)	7.54 (2H, J = 6 Hz)	7.91 (J = 6 Hz)
CoTCP (61.28)	*				

ตัวทำละลาย CDCl₃, *ไม่สามารถตรวจสอบด้วย ¹H NMR spectroscopy เนื่องจาก Co²⁺ มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก

พอร์ไฟรินเป็นสารที่มีโครงสร้างที่เป็น conjugate ภายในวง การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงจะพบการดูดกลืนแสงในช่วง UV (370-430 nm) เป็นช่วงที่เรียกว่า solet band (S-band) ซึ่งมีค่า extinction coefficient ประมาณ $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งการตรวจพบพิกัดนี้จะเป็นเอกลักษณ์ของพอร์ไฟรินที่มีลักษณะ ของ 18- π electrons system [16] ในการทดลองได้ติดตาม อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงของค่าดังกล่าวเปรียบ เทียบกับ หมู่แทนที่ในตำแหน่งพาราของวงเบนซีน กลุ่มฟีนอลิกกลุ่ม มักจะถูกตรวจพบในช่วง visible light (500-700 nm) ตัวเลข ดังกล่าวนี้นี้เรียกว่า Q-bands ซึ่งมีค่า extinction coefficient ประมาณ $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ต่ำกว่าในกรณีแรก ในการศึกษา พบว่ากลุ่มฟีนอลิกดังกล่าวนี้สัมพันธ์กับระดับพลังงานของ weak transition ของ first excitation state, $S_0 \rightarrow S_2$ [16] ผลการ ทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 แสดงผลการทดลองพบว่าอนุพันธ์ของ TPP จะมีการ เปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงช่วง S-band อย่างชัดเจนและมีแนวโน้มเป็นการเคลื่อนทาง red shift ทั้งหมดเมื่อ เปรียบเทียบกับ TPP ทั้งนี้ เนื่องจากระดับพลังงาน HOMO-LUMO และการ แทนที่โปรตอนในวงเบนซีนในโครงสร้างซึ่ง น่าจะส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีการ เปลี่ยนแปลงและส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านพันธะคู่ที่มี อยู่ในโครงสร้าง (π -conjugate system) ซึ่งจะพบว่าการ ดูดกลืนแสงในระดับ $S_0 \rightarrow S_2$ เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งผลการ ทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [17] โดยจะเห็นได้ ชัดเจนในกรณี TMP กลุ่ม 4-methoxy จะส่งผลให้อิเล็กตรอน ภายใน วงมีมากขึ้น และช่วยลดระดับผลต่างพลังงานของ $S_0 \rightarrow S_1$ ดังที่พบค่าการดูดกลืนแสงที่สูงขึ้นสำหรับ S-band

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

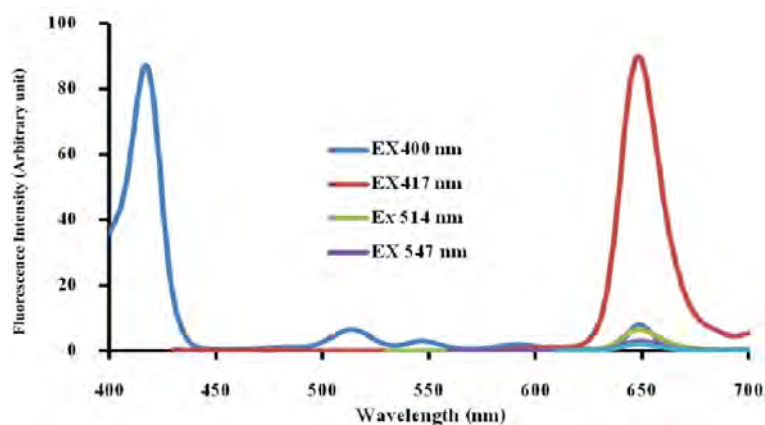
สารประกอบ	ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (nm)		ความยาวคลื่นของการวาวแสง (nm)
	S-band	Q-bands	Emission (excitation)
TPP	417	514 547 591	649 (417)
TTP	419	516 550 594	650 (419)
TMP	421	514 553 594	654 (421)
TCP	418	514 548 591	649 (418)

การติดตามสมบัติการวาวแสงของ TPP และอนุพันธ์ได้ ทำการศึกษาในช่วงความยาวคลื่น 400-700 nm หลังจากการ กระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นของ S-band (ของแต่ละชนิด สาร) พบค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่นช่วงประมาณ 650 nm ดังแสดงในตารางที่ 5 ในการทดลองได้ศึกษาความยาวคลื่น แสงที่แตกต่างในการกระตุ้นโดยอาศัยค่าการดูดกลืนแสงทั้ง

ในช่วง S-band และ Q-bands พบว่าค่าความยาวคลื่นของ การวาวแสงยังตรวจพบที่ตำแหน่งเดิม แต่ค่าความเข้มที่วาว แสงจะมีความแตกต่าง โดยค่าที่เหมาะสมที่สุด (โดยให้ค่าการ เปล่งแสงมากที่สุด) คือความยาวคลื่นตำแหน่งที่เกิด S-band ดังแสดงในรูปที่ 5

ตารางที่ 5 ค่าการดูดกลืนและการวางแสงของ TPP และอนุพันธ์ รวมทั้งเมทัลโลฟอร์ไพรินบางชนิดในตัวทำละลาย DMF

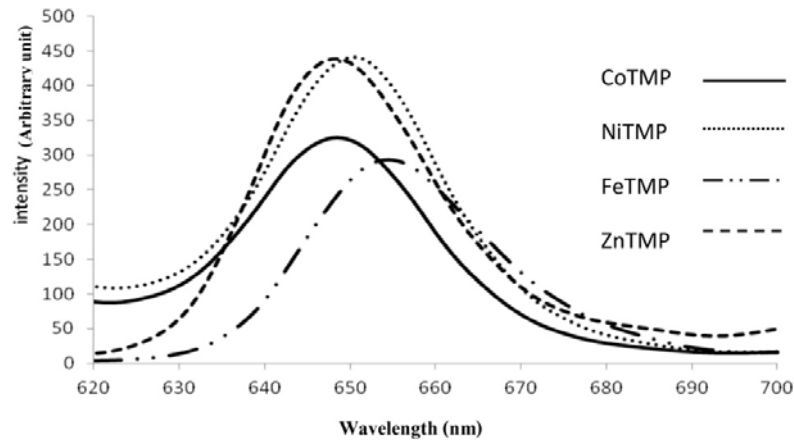
สารประกอบ	ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (nm)		ความยาวคลื่นของการวางแสง (nm) Emission (Excitation)
	S-band	Q-bands	
ZnTMP	551	590 650 760	648 (551)
CoTMP	530	612 729 759	653 (530)
NiTMP	529	614 649 791	654 (529)
FeTPP	548	589 645 688	647 (548)
FeTTP	516	552 592 648	651 (516)
FeTMP	554	592 651 698	654 (554)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



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

อิทธิพลของโลหะไอออนที่แตกต่างใน TMP ต่อการวางแสงของสารประกอบ ได้ทำการทดสอบโดย เติมไอออนของโลหะทรานซิชันบางชนิด (Zn^{2+} , Ni^{2+} และ Co^{2+}) ทั้งนี้ได้ทดสอบ Fe^{2+} โดยทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกับกรณีโลหะไอออนชนิด

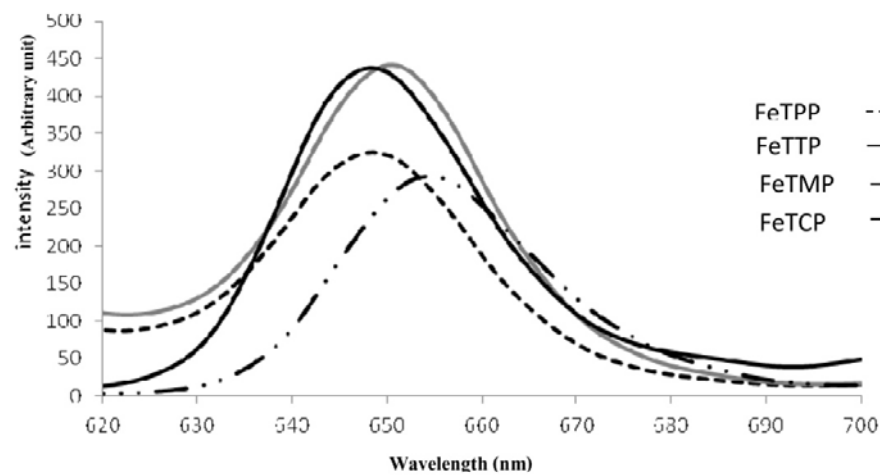
อื่น ๆ ลงไปในวงฟอร์ไพริน พบว่าจะให้ค่าการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงที่ต่างกัันดังแสดงในตารางที่ 5 และรูปที่ 6 และ 7



รูปที่ 6 การวาวแสงของเมทัลโลพอร์ไพรินในตัวทำละลาย DM

รูปที่ 7 แสดงผลการทดลองเมื่อควบคุมชนิดของลิแกนด์ให้คงที่เป็น TMP พบว่าอิทธิพลของโลหะทรานซิชันไอออนมีผลต่อความยาวคลื่นของการวาวแสงของสารประกอบ โดยเหล็กและนิกเกิลมีแนวโน้มเลื่อนไปทาง red shift ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากขนาดของไอออนที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม การติดตามอิทธิพลของลิแกนด์ที่มีผลต่อการวาวแสงของสารประกอบกลุ่ม

TPP และอนุพันธ์ ได้ศึกษาโดยควบคุมชนิดโลหะทรานซิชันไอออนเป็น Fe^{2+} โดยผลการทดลองแสดงการเคลื่อนไปทาง red shift สำหรับลิแกนด์ชนิด TMP และ TTP ทั้งนี้อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการให้อิเล็กตรอนของหมู่ CH_3^- สำหรับ TTP และของหมู่ CH_3O^- สำหรับ TMP



รูปที่ 7 การวาวแสงของเหล็กไอออนต่อพอร์ไพรินชนิดต่าง ๆ ในตัวทำละลาย DMF

4. สรุป

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

การสังเคราะห์เมทัลโลฟอรีนทำได้โดยนำ TPP และอนุพันธ์มาทำปฏิกิริยากับเกลือของโลหะเช่น $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ และ $FeCl_2$ เมื่อเติมเกลือของโลหะเหล่านี้เข้าไปในโครงสร้างของฟอรีน โดยเตรียมในสภาวะการให้ความร้อนใน DMF ได้รับความร้อยละของผลผลิตอยู่ในช่วง 50-90 % และพบว่าไอออนของโลหะที่ให้ร้อยละผลผลิตสูงที่สุด คือ Zn^{2+} , Ni^{2+} และ Co^{2+} ตามลำดับ

การศึกษาสมบัติทางแสงของ TPP อนุพันธ์ และเมทัลโลฟอรีนโดยใช้เทคนิค UV-vis spectroscopy และสมบัติการวาวแสง (fluorescence spectroscopy) ที่ความยาวคลื่น 300-700 nm พบว่า ค่าที่วัดได้ของสารที่เตรียมได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน คือ absorption spectra มีค่าประมาณ 420 nm และ emission spectra มีค่าประมาณ 650 nm แสดงว่าการเปลี่ยนหมู่เกาะตำแหน่งพาราของอัลดีไฮด์มีผลเพียงเล็กน้อยต่อชั้นระดับพลังงานของ TPP และอนุพันธ์ ประกอบกับยังคงรักษาสภาพโครงสร้างของฟอรีนให้เป็นวงอยู่ได้

5. กิตติกรรมประกาศ

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

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Wikipedia, Porphyrin, Available Source: <http://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin>.
- [2] Kunkely, H. and Vogler, H., 2007, Photode-metalation of silver (II) tetraphenylporphyrin, *Inorg. Chem. Commun.* 10:, 479-481.

- [3] Wiehe, A., Shaker, Y.M., Brandt, J.C., Mebs, S. and Senge, M.O, 2005, Lead structures for applications in photodynamic therapy, Part 1: Synthesis and variation of m-THPC (temoporphin) related amphiphilic A2BC-type porphyrins, *Tetrahedron* 23: 5535-5564.
- [4] Berg, K., Hogset, A., Prasmickaite, L., Weyergang, A., Bonsted, A., Dietze, A., Lou, P.J., Bown, S. and Norum, O.J., Mollergard, H.M.T., Selbo, P.K., 2006, Photochemical internalization (PCI): A novel technology for activation of endocytosed therapeutic agents, *Med. Laser Appl.* 21: 239-250.
- [5] del C. Battle, A.M., 1993, Porphyrins, porphyrias, cancer and photodynamic therapy — a model for carcinogenesis, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 20: 5-22.
- [6] Ishikawa, Y., Yamakawa, N. and Uno, T., 2007, Synthetic control of interchromophoric interaction in cationic bis-porphyrins toward efficient DNA photocleavage and singlet oxygen production in aqueous solution, *Bioorg. Med. Chem.* 15: 5230-5238.
- [7] Temelli, B. and Unaleroglu, C., 2009, Synthesis of meso-tetraphenyl porphyrins via condensation of dipyrromethanes with N-tosyl imines, *Tetrahedron* 65: 2043-2050.
- [8] Zakavi, S., Omidyan, R., Ebrahimi, L. and Heidarizadi, F., 2011, Substitution effects on the UV-vis and 1H NMR spectra of the dications of meso and/or β substituted porphyrins with trifluoroacetic acid: Electron-deficient porphyrins compared to the electron-rich ones, *Inorg. Chem. Commun.* 14: 1827-1832.
- [9] Nielsen, C.B. and Krebs, F.C., 2005, Aspects of investigating scrambling in the synthesis of porphyrins: Different analytical methods, *Tetrahedron Lett.* 46: 5935-5939.
- [10] Seidel, R.W., Goddard, R., Hoch, C., Breidung, J. and Oppel, I.M., 2011, On the structure of unsolvated free-

- base 5,10,15,20-tetra (3-pyridyl) porphyrin, J. Mol. Structure 985: 307-315.
- [11] Scamporrino, E., Mineo, P. and Vitalini, D., 2011, Covalent nano-clip and nano-box compounds based on free base porphyrins, Tetrahedron 67: 3705-3713.
- [12] Rothmund, P., 1935, Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes, J. Am. Chem. Soc. 57: 2010-2011.
- [13] Adler, A.D., Longo, F.R., Finarelli, J.D., Goldmacher, J., Assour, J., Korsakoff, L., 1967, A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine, J. Org. Chem. 32: 476-476.
- [14] Moonsin, P., Sirithip, K., Jungsuttiwong, S., Keawin, T., Sudyoasuk, T. and Promarak, V., 2011, meso-Multi (iodophenyl) porphyrins: Synthesis, isolation, and identification, Tetrahedron Lett. 52: 4795-4798.
- [15] Zhou, W., Cao, Z., Jiang, S., Huang, H., Deng, L., Liu, Y., Shen, P., Zhao, B., Tan, S. and Zhang, X., 2012, Porphyrins modified with a low-band-gap chromophore for dye-sensitized solar cells, Org. Electronics 13: 560-569.
- [16] Sargsyan, G., MacLeod, B.L., Tohgha, U. and Balaz, M., 2012, Sequence and linker dependent chiral dimerization of DNA-porphyrin conjugates, Tetrahedron 68: 2093-2099.
- [17] Venkatramaiah, N., Ramakrishna, B., Kumar, A.R., Veeraiah, N. and Venkatesan, R., 2012, Enhanced stokes shift of S₂→S₀ emission and structural investigations of Sn (IV) porphyrins doped hybrid borate glasses, J. Alloys Comp. 513: 318-323.