



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์อนุพันธ์ porphyrin เพื่อใช้สร้างสารไฮบริดนาโน TiO_2 /porphyrin
สำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
Synthesis of Porphyrin Derivatives for Construction of Nano TiO_2 /porphyrin
Hybrid to use for Photocatalytic Hydrogen Production

ชื่อนิสิต นางสาวชุตติกาญจน์ ปฏิบัติ เลขประจำตัว 5933023123
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์อนุพันธ์ porphyrin เพื่อใช้สร้างสารไฮบริดนาโน
TiO₂/porphyrin สำหรับใช้ในการผลิตไฮโดรเจน
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

Synthesis of Porphyrin Derivatives for Construction of Nano
TiO₂/porphyrin Hybrid to use for Photocatalytic Hydrogen
Production

โดย
นางสาวชุตติกาญจน์ ปฏิบัติ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของวิชาของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562

โครงการ การสังเคราะห์อนุพันธ์ porphyrin เพื่อให้สร้างสารไอโบนินาโม TiO_2 /porphyrin สำหรับใช้ในการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีเร่งปฏิกิริยาอินแสง

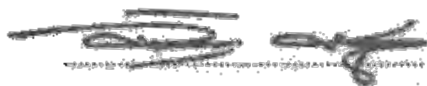
โดย นางสาวสุธิกาญจน์ ปรุบัติ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|---|------------------|
| 1. ศาสตราจารย์ ดร.อวิชัย ตันสุธานี | ประธานกรรมการ |
| 2. รองศาสตราจารย์ ดร.พิณพรา อธิพิบูลย์เดช | กรรมการ |
| 3. รองศาสตราจารย์ ดร.บัญชา ชูส์โกศา | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



(รองศาสตราจารย์ ดร.บัญชา ชูส์โกศา)
อาจารย์ที่ปรึกษา



(รองศาสตราจารย์ ดร.อวิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 19... เดือน สิงหาคม พ.ศ. 2563

Project Title Synthesis of Porphyrin Derivatives for Construction of Nano
TiO₂/porphyrin Hybrid to use for Photocatalytic Hydrogen
Production

Student Name Miss Chutikarn Patibat Student ID 5933023123

Advisor Name Associate Professor Dr.Buncha Pulpoka

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

Abstract

This work concerns a synthesis of Zn-porphyrin derivative for the preparation of nano TiO₂/ porphyrin. 4-Methyl-2,2'-bipyridyl-4'-carboxaldehyde (**1A**) was prepared by oxidation reaction of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine by SeO₂. 4-Carboxyphenyldipyrromethane derivative (**3A**) was synthesized in 79 % yield by reaction between 4-formylbenzoic acid and pyrrole in acidic condition. The Zn porphyrin (**6A**) incorporating with bipyridyl and carboxyphenyl groups at *meso*-position was successfully synthesized by template reaction between **1A**, **3A** and Zn(OAc)₂ in 20 % yield.

Keyword: nano TiO₂/porphyrin, photocatalyst, hydrogen production, water slitting

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยและรายงานฉบับนี้จะไม่ล่องลอยไปด้วยดี หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูง ขอขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.บัญชา พูลโกศา ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา ถ่ายทอดประสบการณ์ต่าง ๆ ตลอดจนปรับปรุงข้อบกพร่องต่าง ๆ ในรายงานฉบับนี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ตันกุลานี และรองศาสตราจารย์ ดร.พัฒนารัตน์ พิบูลย์เดช ที่กรุณาเสียสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นประธาน และกรรมการสอบงานวิจัยครั้งนี้ รวมทั้งคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงแก้ไขให้รายงานฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณพี่ดำรงศักดิ์ อายุวนานนท์ ที่ให้ความรู้ คำปรึกษา แนะนำทางเทคนิคการวิจัย เครื่องมือ สารเคมี และปรับปรุงข้อบกพร่องต่าง ๆ ในรายงานฉบับนี้

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณกำลังใจจากเพื่อนๆ ที่คอยช่วยเหลือและให้คำปรึกษา และขอขอบคุณ บิดา มารดาและย่าที่สนับสนุนในทุก ๆ เรื่อง และให้กำลังใจผู้วิจัยเสมอมา จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูปภาพ	ณ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย	5
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 2 การทดลอง	
2.1 เครื่องมือ	15
2.2 สารเคมี	15
2.3 วิธีการทดลอง	
2.3.1 วิธีการสังเคราะห์ 4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (1A)	16
2.3.2 ความพยายามสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (2A)	17
2.3.3 วิธีการสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (3A)	18
2.3.4 ความพยายามสังเคราะห์ 5-(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-15-(4-carboxyphenyl)-10,20-diphenyl porphyrin (4A)	19
2.3.5 ความพยายามสังเคราะห์ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (5A)	20
2.3.6 วิธีการสังเคราะห์ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin Zinc complex (6A)	21

บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1	การสังเคราะห์ 4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (1A)	22
3.2	การสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (2A)	24
3.3	การสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (3A)	26
3.4	การสังเคราะห์ 5-(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-15-(4-carboxyphenyl)-10,20-diphenyl porphyrin (4A)	28
3.5	การสังเคราะห์ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (5A)	31
3.6	การสังเคราะห์ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin Zinc complex (6A)	33

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

4.1	สรุปผลการทดลอง	35
4.2	ข้อเสนอแนะ	35

เอกสารอ้างอิง 37

ประวัติผู้วิจัย 41

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	หมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่ง <i>meso</i> บนวงพอร์ไพรีน	8

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของพอร์ไฟริน	2
1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน	3
1.3 แสดงการเตรียม TiO ₂ MS-Cu-TCPP hybrid	3
1.4 โครงสร้างของ Zn-porphyrin	4
1.5 โครงสร้างอนุพันธ์ Zn-porphyrin	4
1.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแยกน้ำของ Ag/TiO ₂ NTs	5
1.7 การสังเคราะห์ TiO ₂ /GSs	6
1.8 ประสิทธิภาพการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของ TiO ₂ /GSs ที่เผาในบรรยากาศและ บรรยากาศไนโตรเจน	6
1.9 โครงสร้างของพอร์ไฟริน 6 กลุ่ม ที่ทำการสังเคราะห์	7
1.10 หมู่แทนที่ตำแหน่ง <i>meso</i> ของโครงสร้างพอร์ไฟรินทั้ง 6 กลุ่ม	7
1.11 โครงสร้างของ <i>meso</i> -tetra(<i>p</i> -hydroxyphenyl)porphyrin (TPP) NPs	10
1.12 โครงสร้างของ CN (A), TPP (B), <i>m</i> TCPP (C), <i>p</i> TCPP (D)	11
1.13 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา rhodium (1 และ 2) และสารไวแสง (P1, P2 และ P3)	12
1.14 โครงสร้างของโมเลกุลพอร์ไฟรินที่มีอนุพันธ์ diphenyl carboxylic acid	13
1.15 โครงสร้างอนุพันธ์ Zn-porphyrin (2 และ 8)	14
1.16 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน bipyridylporphyrin ruthenium	14
3.1 โครงสร้างของ 4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (1A)	22
3.2 ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) ของ 4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (1A)	23
3.3 โครงสร้างของ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (2A)	24
3.4 ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) ของ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)-4'-methyl- 2,2'-bipyridine (2A) ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TFA ที่ใช้งานไม่ได้	25
3.5 โครงสร้างของ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (3A)	26
3.6 ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) ของ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (3A)	27

รูปที่	หน้า
3.7 โครงสร้างของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (4A)	28
3.8 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 5-(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-15-(4-carboxyphenyl)-10,20-diphenyl porphyrin (4A) นี้ใช้ propionic acid เพียงอย่างเดียว	29
3.9 ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) ของ 5-(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-15-(4-carboxyphenyl)-10,20-diphenyl porphyrin (4A) ด้วยปฏิกิริยาที่ใช้ propionic acid และโทลูอีน เป็นตัวทำละลาย	30
3.10 โครงสร้างของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (5A)	31
3.11 ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) ของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (5A) ด้วยปฏิกิริยา coupling ระหว่าง 2A กับ 4-formylbenzoic acid	32
3.12 โครงสร้างของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin Zn complex (6A)	33
3.13 ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) ของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin Zn complex (6A)	34

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

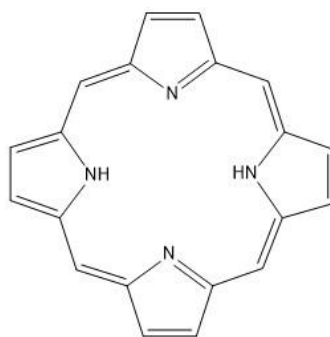
ปัจจุบันภาวะโลกร้อนเป็นปัญหาสำคัญ ซึ่งสาเหตุของภาวะโลกร้อนมาจากก๊าซเรือนกระจกที่เพิ่มจากการทำกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ไม่ว่าจะเป็นการเผาถ่านหิน การเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล ทำให้ก๊าซเรือนกระจกเหล่านี้ลอยขึ้นสู่ชั้นบรรยากาศของโลก ส่งผลให้รังสีของดวงอาทิตย์ที่ควรจะสะท้อนกลับออกไปในปริมาณที่เหมาะสมกลับถูกก๊าซเรือนกระจกเหล่านี้กักเก็บไว้ ทำให้อุณหภูมิของโลกค่อยๆ สูงขึ้นในอนาคตคาดว่าผลกระทบของภาวะโลกร้อนจะรุนแรงขึ้น เพราะพลังงานที่ใช้อยู่ทุกวันนี้ต้องผ่านกระบวนการและขั้นตอนการผลิตมากมาย และแต่ละขั้นตอนนี้ก็จะทำให้เกิดก๊าซเรือนกระจกเกิดขึ้น เพราะฉะนั้นการใช้พลังงานทางเลือกจึงเป็นอีกวิธีหนึ่งในการลดภาวะโลกร้อน

การใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานทางเลือกด้วยเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากจะได้พลังงานออกมาแล้ว สิ่งที่ปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการการผลิตพลังงานคือน้ำซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างสูง แต่การผลิตแก๊สไฮโดรเจนนั้นมีปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงอยู่หลายประการ ได้แก่ ชนิดของแหล่งกำเนิดแสง, ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน และการขนส่งประจุ เป็นต้น

กระบวนการแยกโมเลกุลน้ำ (water splitting) เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้พลังงานแสงอาทิตย์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่มึนักวิจัยให้ความสนใจเป็นจำนวนมาก โดยในปี ค.ศ.1972 Fujishima และ Honda¹ เป็นผู้เริ่มต้นวิจัย โดยทั่วไป photoelectrochemical cells (PECs) จะประกอบไปด้วยขั้วแอโนด และขั้วแคโทด หากพลังงานแสงอาทิตย์ที่ได้รับมีค่ามากพอที่จะสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนใน valence band ไปยัง conduction band จะทำให้เกิดกระบวนการแยกน้ำได้เป็นแก๊สไฮโดรเจน² มีผู้วิจัยได้พัฒนา PECs มากมายดังนี้ พัฒนาให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น, พัฒนาโดยการออกแบบการ coupling ของเซมิคอนดักเตอร์ (semiconductor) กับโมเลกุลของสารไวแสง (photosensitizer) และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตแก๊สออกซิเจน และแก๊สไฮโดรเจน เป็นต้น³ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการพัฒนาขึ้นสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยแสงมีอยู่ด้วยกันหลายประเภท เช่น คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymer), $g-C_3N_4$, กราฟีน (graphene) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีธาตุโลหะเป็นส่วนประกอบ⁴

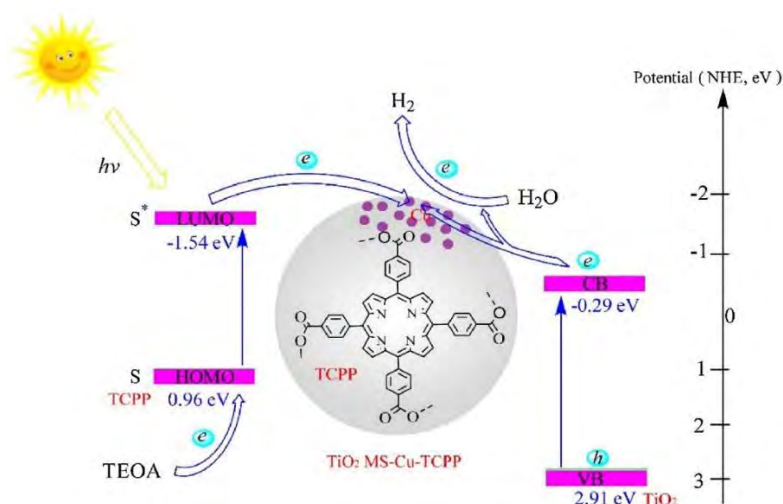
ไทเทเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวางสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำเพราะน้ำมีอยู่มากในธรรมชาติ ราคาไม่แพง ไม่กัดกร่อน เสถียรและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม⁵ แต่ไม่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (3.2 eV) อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต⁴ ปกติไทเทเนียมออกไซด์มีโครงสร้างแอนาเทส (anatase) ปนอยู่กับโครงสร้างรูไทล์ (rutile) เป็นที่ทราบกันดีกว่าโครงสร้างแอนาเทสมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างรูไทล์⁶ ดังนั้นนักวิจัยจึงเลือกใช้นาโนไทเทเนียมออกไซด์ เพราะว่ามีโครงสร้างแอนาเทสที่บริสุทธิ์ ขนาดอนุภาคละเอียด ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดี⁷

พอร์ไฟริน (porphyrin) เป็นสารที่อยู่ในกลุ่มโครงสร้างซูปราโมเลคิวลาร์ (supramolecular framework) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบไปด้วยวงไพร์โรล (pyrrole) เชื่อมต่อกันที่ตำแหน่ง α ผ่านสะพานมีไทม์ (methine bridges (=CH-)) (ดังรูปที่ 1.1) โครงสร้างเป็นโมเลกุลมีลักษณะแบนราบ โดยมีพันธะคู่สลับเดี่ยวทั้งโมเลกุลและมีระบบไพคอนจูเกต (π conjugated system) ที่มีขนาดใหญ่ ประกอบไปด้วยไพอิเล็กตรอน (π electron) จำนวน 18 อิเล็กตรอนภายในวงที่สามารถเคลื่อนที่ (delocalize) ได้ตลอดทั้งวง จึงทำให้พอร์ไฟรินมีความเสถียรมาก ตัวอย่างของอนุพันธ์พอร์ไฟรินที่พบตามธรรมชาติ ได้แก่ ฮีม บี (heme B) ในเลือดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างพอร์ไฟรินกับเหล็กพบในฮีโมโกลบิน มีหน้าที่ขนส่งออกซิเจนในระบบหมุนเวียนเลือด อีกชนิดหนึ่งที่พบมากคือ คลอโรฟิลล์ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างพอร์ไฟรินกับแมกนีเซียมเป็นตัวสร้างพลังงานในกระบวนการสังเคราะห์แสง มีคุณสมบัติสามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น⁸ และสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานเคมีพอร์ไฟรินมีคุณสมบัติทางเคมี และทางกายภาพมากมายที่แสดงถึงการทำงานโดยอาศัยคุณสมบัติทางแสงและเคมีเชิงแสง (photochemical property)⁹ มีการใช้พอร์ไฟรินเป็นสารไวแสง (photosensitizer) สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน¹⁰ และแก๊สออกซิเจน¹¹

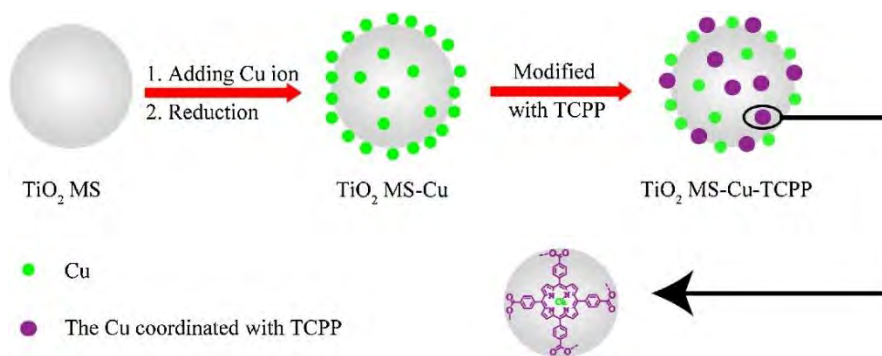


รูปที่ 1.1 โครงสร้างของพอร์ไฟริน

จากรายงานวิจัยพบว่ามีการใช้โลหะคอปเปอร์(Cu) ในการเชื่อมต่อระหว่างไทเทเนียมออกไซด์กับ *meso*-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) โดยเชื่อมด้วยพันธะ $\text{TiO}_2\text{-Cu-TCPP}$ พบว่าคอปเปอร์เป็นตัวแปรสำคัญในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ผลการทดลองพบว่าการดูดกลืนแสงดีขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้ TiO_2 บริสุทธิ์ เนื่องจาก TCPP สามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น การถ่ายโอนประจุได้ดีขึ้นและการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากทั้ง TiO_2 และ TCPP เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (electron transfer) ไปที่ไอออนทองแดง เมื่อไอออนทองแดงมีอิเล็กตรอนหนาแน่นจึงเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้กับน้ำ และเกิดปฏิกิริยาแยกน้ำเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 1.2¹² ซึ่ง TCPP ประกอบด้วยพอร์ไฟรินเป็นแกนกลาง และมีหมู่แทนที่ตำแหน่ง *meso* ทั้ง 4 หมู่คือ carboxyphenyl โดยทั่วไปจะใช้ไทเทเนียมออกไซด์เป็นสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง¹³ และ TCPP จะเกาะอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคไทเทเนียมออกไซด์ด้วยหมู่คาร์บอกซิล ดังรูปที่ 1.3

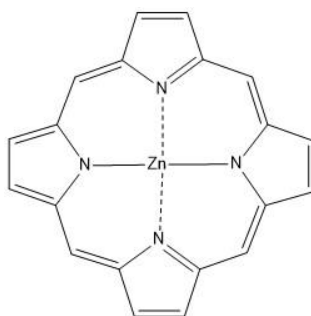


รูปที่ 1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน¹²



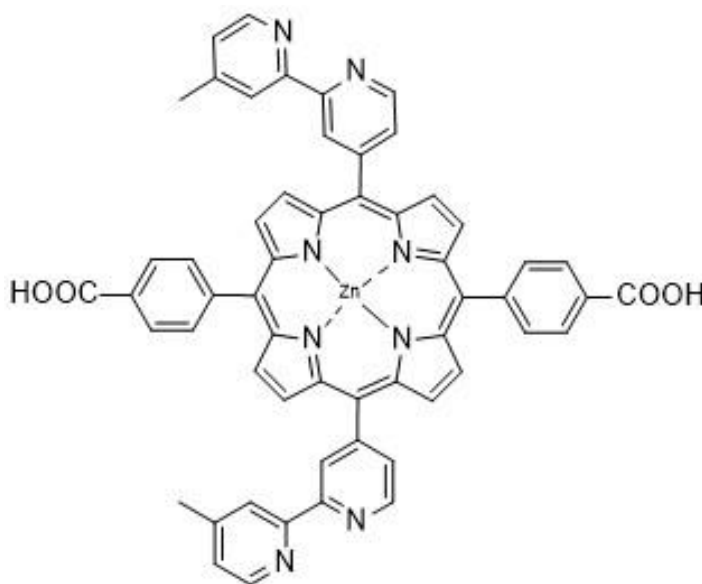
รูปที่ 1.3 แสดงการเตรียม TiO_2 MS-Cu-TCPP hybrid¹²

Zn-porphyrin (ดังรูปที่ 1.4) สามารถจัดวางโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบได้ด้วยตนเอง (self-assemble)¹⁴ และสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ axial ligand ของพอร์ไฟริน¹⁵ มีการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Zn-porphyrin พบว่าสารที่สังเคราะห์มีโครงสร้างดังนี้ nanowires, nano-octahedron และการจัดเรียงตัวเป็นชั้น ๆ อยู่ภายใน เนื่องจากการจัดเรียงเป็นชั้นของ porphyrin ทำให้อนุภาคนาโนมีคุณสมบัติเก็บแสง ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitized solar cells)¹⁶



รูปที่ 1.4 โครงสร้างของ Zn-porphyrin

ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะสังเคราะห์สารผสมนาโน $\text{TiO}_2/\text{porphyrin}$ โดยจะสังเคราะห์อนุพันธ์พอร์ไฟรินและเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโลหะ Zn(II) เป็นองค์ประกอบ (ดังรูปที่ 1.5) และศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน



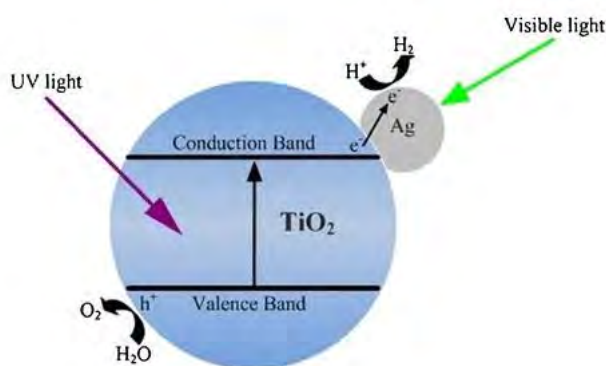
รูปที่ 1.5 โครงสร้างอนุพันธ์ Zn-porphyrin

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย

สังเคราะห์อนุพันธ์ของสารไฮบริด $\text{TiO}_2/\text{porphyrin}$ เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen production) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysts)

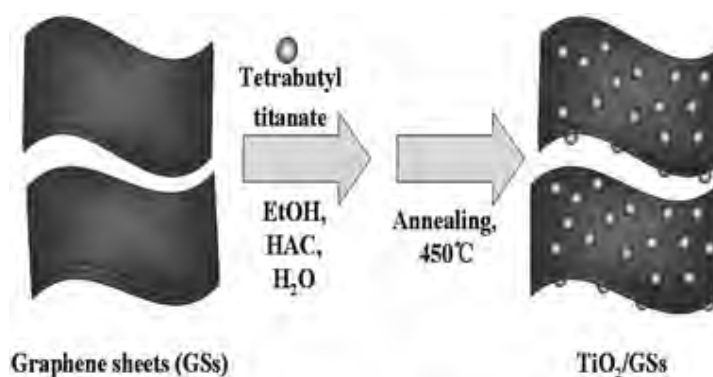
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Feng และคณะ¹⁷ คิดค้นวิธีการสร้าง TiO_2 แบบหลอดนาโน (TiO_2 nanotubes, NTs) ด้วยวิธี anodic oxidation และมีอนุภาคนาโนของ Ag (Ag nanoparticles (NPs)) อยู่ภายใน TiO_2 NTs (Ag/TiO_2 NTs) ด้วยวิธีรีดักชันทางเคมีโดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วย (microwave-assisted chemical reduction) พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), fluorescence spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) และ UV-vis spectroscopy จากผลการทดลองพบว่ามี Ag NPs กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของ TiO_2 และไม่มีผลต่อโครงสร้าง anatase ของ TiO_2 และพบการดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นของ Ag/TiO_2 NTs ดีขึ้นเนื่องจากผลของ surface plasmon resonance ของ Ag NTs นอกจากนี้ Ag NTs สามารถยับยั้งการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) เมื่อทดสอบการสลายตัวด้วยแสงที่ตามองเห็นของเมทิลีนบลู (methylene blue) พบว่า Ag/TiO_2 NTs มีประสิทธิภาพในการสลายตัวด้วยแสงดีกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ จากผลการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการแยกน้ำ (water splitting) พบว่า Ag/TiO_2 NTs สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ดีเมื่อเทียบกับ TiO_2 บริสุทธิ์ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการแยกน้ำ (water splitting) ของ Ag/TiO_2 NTs เป็นไปตามรูปที่ 1.6

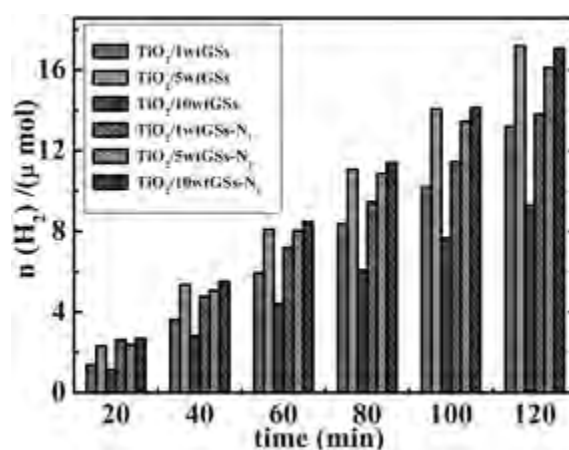


รูปที่ 1.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแยกน้ำของ Ag/TiO_2 NTs¹⁷

Xiao-Yan และคณะ¹⁸ ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุที่มีส่วนประกอบของ TiO_2 และแผ่นกราฟีน (graphene sheets, GSs) ด้วยวิธี sol-gel โดยใช้ tetrabutyl titanate และ graphite oxide ดังรูปที่ 1.7 เฝ้าภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน และบรรยากาศปกติ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย XRD, N_2 absorption analysis, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) และ UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. จากรูปแบบ XRD (XRD pattern) พบว่าโครงสร้างผลึกของ TiO_2/GSs เป็นโครงสร้าง TiO_2 -anatase จากรูปที่ 1.8 พบว่า GSs ที่เผาในสภาวะบรรยากาศไนโตรเจน มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดี เมื่อเทียบกับ GSs ที่เผาในบรรยากาศปกติ ยกเว้น $\text{TiO}_2/5\text{wt}\%\text{GSs}$ จากการศึกษาพบว่าของการเผา GSs มีอิทธิพลต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และพบว่า TiO_2/GSs มีประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ภายใต้แสงยูวี-วิสิเบิล

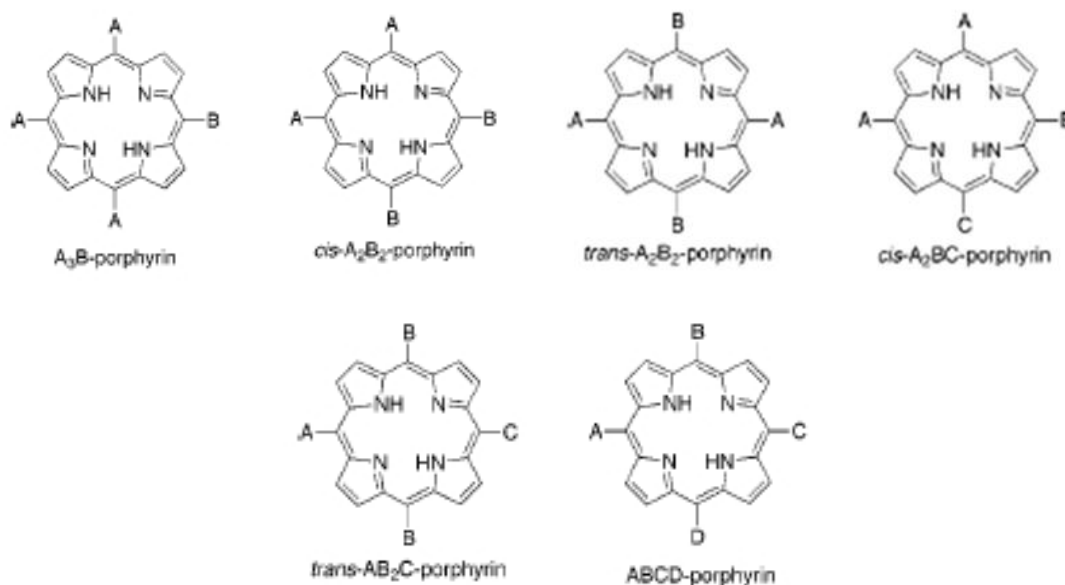


รูปที่ 1.7 การสังเคราะห์ TiO_2/GSs ¹⁸

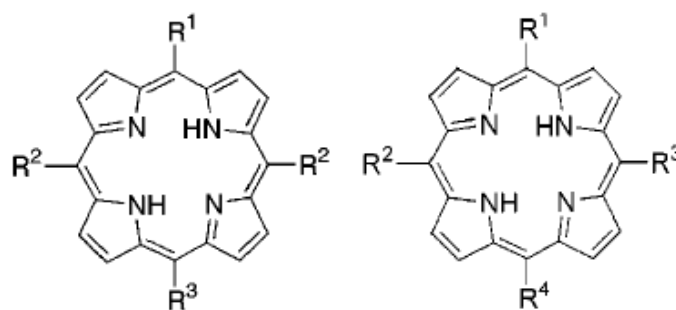


รูปที่ 1.8 ประสิทธิภาพการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของ TiO_2/GSs ที่เผาในบรรยากาศ และ N_2 ¹⁸

Polisetti และคณะ¹⁹ ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของพอร์ไฟรินที่มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลาย โดยผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นของสารประกอบ dipyrromethane พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค mass spectroscopy, ¹H-NMR, ¹³C-NMR อนุพันธ์พอร์ไฟรินที่สังเคราะห์ได้มีทั้งหมด 30 ชนิด ประกอบไปด้วยพอร์ไฟรินที่มีโครงสร้าง 6 กลุ่ม ดังรูปที่ 1.9 โดยตำแหน่งหมู่แทนที่บนวงพอร์ไฟรินเป็นไปตามรูปที่ 1.10 และมีหมู่ฟังก์ชันดังตารางที่ 1



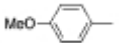
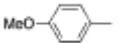


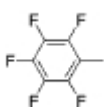

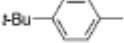
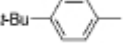



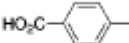

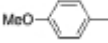
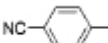
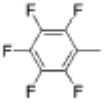
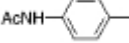
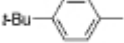
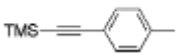
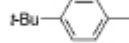

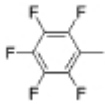





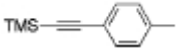

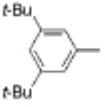

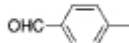


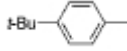

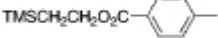
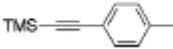
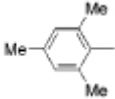
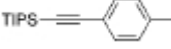
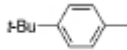

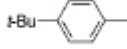
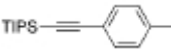



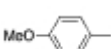


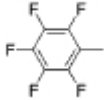
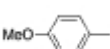
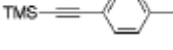
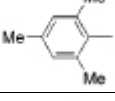
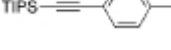



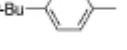

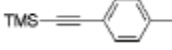

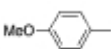
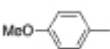
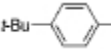
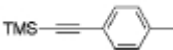
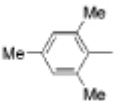


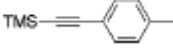
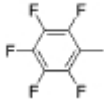

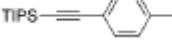
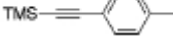
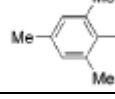
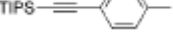
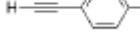

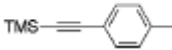

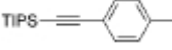
รูปที่ 1.9 โครงสร้างของพอร์ไฟริน 6 กลุ่ม ที่ทำการสังเคราะห์¹⁹



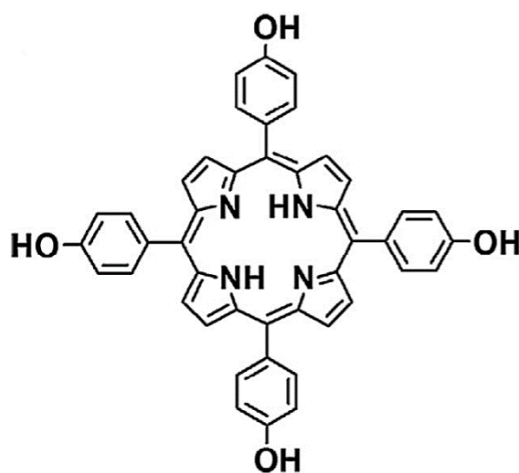
รูปที่ 1.10 หมู่แทนที่ตำแหน่ง *meso* ของโครงสร้างพอร์ไฟรินทั้ง 6 กลุ่ม¹⁹

ตารางที่ 1 หมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่ง *meso* บนวงพอร์ไฟริน

หมู่แทนที่ กลุ่ม porphyrin	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
<i>trans</i> -A ₂ B ₂			R ₁ = R ₃	-
A ₃ B				-
				-
				-
				-
	<i>n</i> -Pentyl	<i>n</i> -Pentyl		-
	<i>n</i> -Pentyl	<i>n</i> -Pentyl		-
	<i>n</i> -Pentyl	<i>n</i> -Pentyl		-
	<i>n</i> -Pentyl	<i>n</i> -Pentyl		-
	<i>n</i> -Pentyl	<i>n</i> -Pentyl		-
			-	
<i>trans</i> -AB ₂ C				-
				-
				-
				-

หมู่แทนที่ กลุ่ม porphyrin	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
<i>trans-AB₂C</i>				-
				R ¹ =R ⁴
<i>cis-A₂B₂</i>		R ¹ =R ²		R ³ =R ⁴
		R ¹ =R ²		R ³ =R ⁴
		R ¹ =R ²		R ³ =R ⁴
<i>cis-A₂BC</i>				R ² =R ⁴
				R ² =R ⁴
				R ² =R ⁴
				R ² =R ⁴
		R ₁ =R ₂		
ABCD				
				
				
				
				

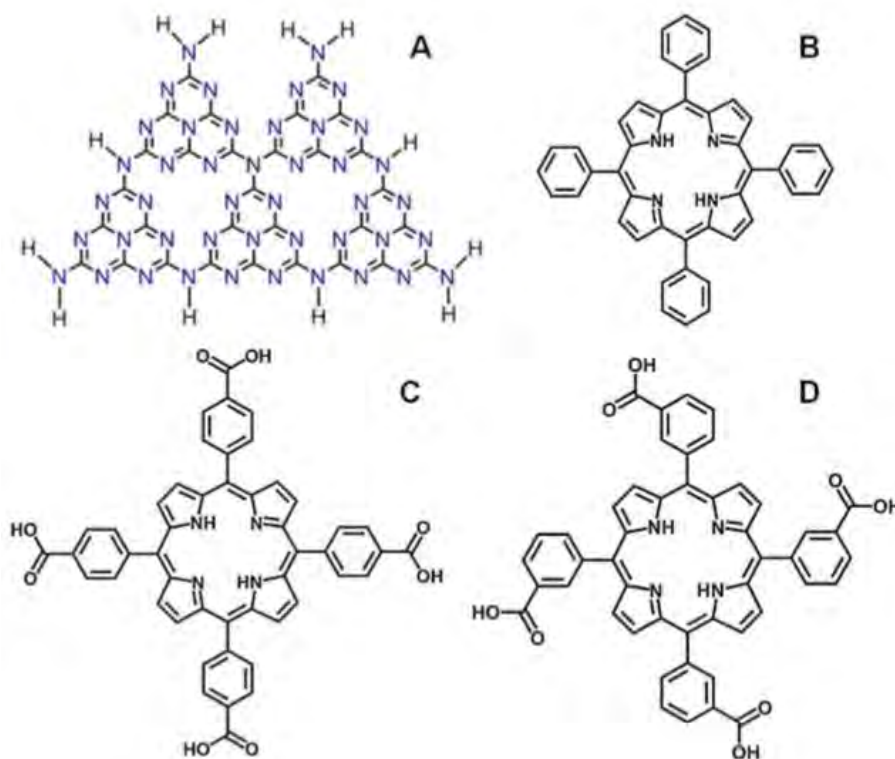
Yingzhi และคณะ²⁰ ได้เตรียม TiO_2 nanotubes (TiO_2 NTs) และ *meso*-tetra(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin (TPP) NPs ที่เป็นคอลลอยด์ (colloids) (โครงสร้างดังรูปที่ 1.11) โดยวิธีการเคลือบแบบจุ่ม (Dip Coating) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการแยกน้ำ สารประกอบพอร์ไฟรินที่สังเคราะห์ได้พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, SEM, TEM, UV-vis spectroscopy และ XPS และทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีเชิงแสงด้วยเทคนิค potentiostat/galvanostat พบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสง และประสิทธิภาพการแยกประจุ (charge separation efficiency) โดยกระบวนการถ่ายเทประจุ (photoinduced charge transfer) ระหว่าง TiO_2 และ TPP ซึ่งพบว่าไฮบริด TiO_2 NTs/porphyrin ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงได้เพิ่มขึ้น



รูปที่ 1.11 โครงสร้างของ *meso*-tetra(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin (TPP)²⁰

Eliana และคณะ²¹ ได้เตรียม *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP), *meso*-tetrakis(*m*-carboxyphenyl)porphyrin (*m*TCPP) และ *meso*-tetrakis(*p*-carboxyphenyl)porphyrin (*p*TCPP) (ดังรูปที่ 1.12) เพื่อเตรียมสารไฮบริดระหว่าง free-base porphyrin (TPP, *m*TCPP และ *p*TCPP) และ graphitic carbon nitride (g-C₃N₄, CN) (ดังรูปที่ 1.12) โดยอันตรกิริยานอนโคเวเลนต์ (non-covalent interactions) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำ สารไฮบริดทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย UV-vis spectroscopy, FTIR, XRD, XPS, SEM, TEM, N₂ isotherms พบว่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนภายใต้แสงสีเขียว และแสงที่ตามองเห็น ไฮบริดทั้งหมด (TPP-CN, *m*TCPP-CN และ

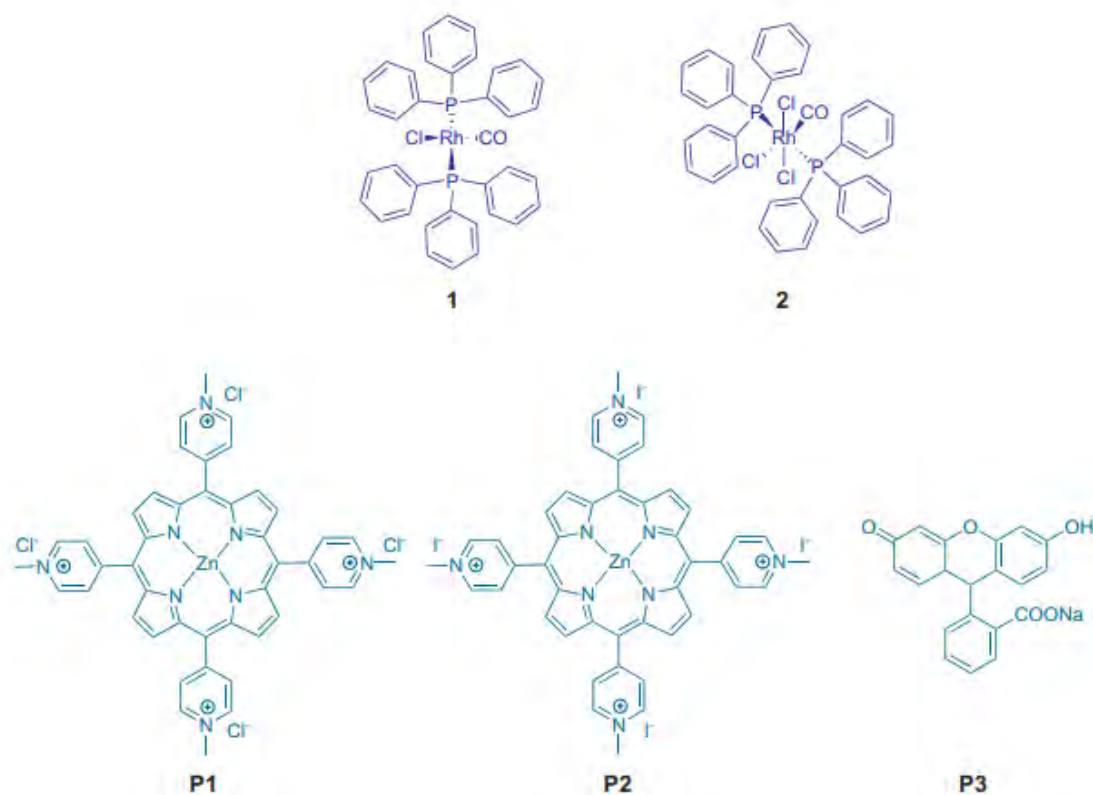
*p*T CPP-CN) มีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ดีว่า CN บริสุทธิ์ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะถูกกระตุ้นของพอร์ไฟรินถ่านไอออนไปยังชั้นคอนดักชันแบนด์ของ CN โดย CN จะช่วยการแยกและถ่ายโอนอิเล็กตรอน ส่วนพอร์ไฟรินจะช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นเพิ่มขึ้น



รูปที่ 1.12 โครงสร้างของ CN (A), TPP (B), *m*T CPP (C), *p*T CPP (D)²¹

Athanassios และคณะ²² ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน rhodium (1 และ 2) โดยมีโครงสร้างแบบ Wilkinson และ Zn-porphyrin (P1, P2 และ P3) เพื่อเป็นสารไวแสง (photosensitizer) ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 1.13 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย ¹H-NMR spectroscopy, high-resolution mass spectroscopy ตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมี, การดูดกลืนแสง และการเปล่งแสงด้วย cyclic voltammetry (CV), UV-vis spectroscopy และ fluorescence spectroscopy พบว่าเมื่อฉายแสงที่ตามองเห็น ($\lambda > 440$ nm) ที่ pH 7 สารไวแสง P3 และตัวเร่งปฏิกิริยา 1 สามารถผลิตแก๊ส

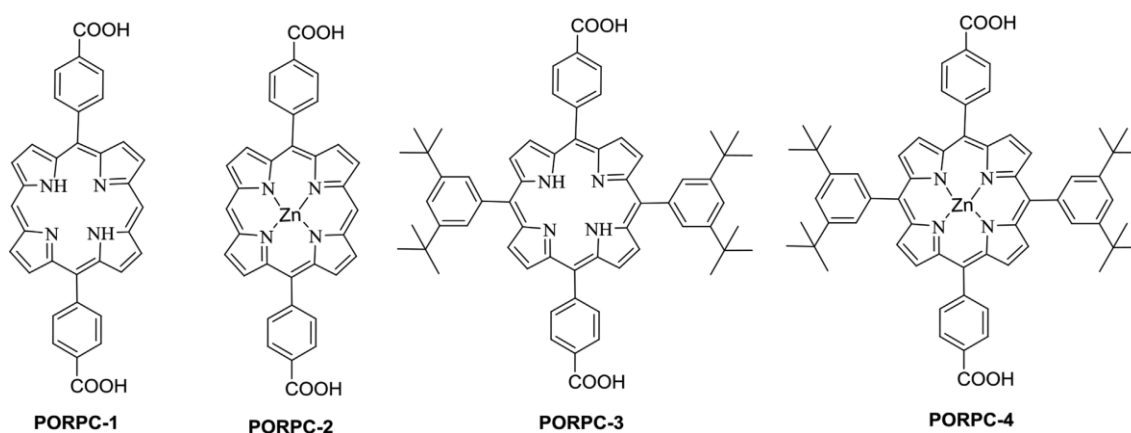
ไฮโดรเจนได้ดีที่สุดหลังจาก 48 ชม. เท่ากับ 61 TON สารไวแสง P1 และตัวเร่งปฏิกิริยา 2 สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนหลังจาก 48 ชม. เท่ากับ 69 TON



รูปที่ 1.13 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา rhodium (1 และ 2) และสารไวแสง (P1, P2 และ P3)²²

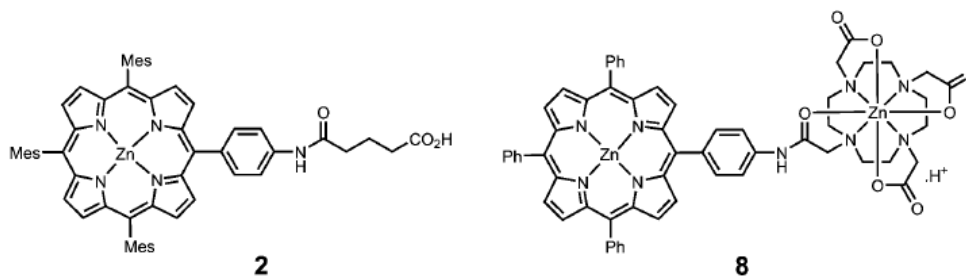
Kyeong และคณะ²³ ได้ศึกษาการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของอนุพันธ์ diphenyl carboxylic acid ของ TiO₂-porphyrin โดยสังเคราะห์อนุพันธ์ของพอร์ไฟรินผ่านปฏิกิริยาควบแน่นของ dipyrromethane พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, และ high-resolution mass spectroscopy และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (TiO₂-PORPC-1, TiO₂-PORPC-2, TiO₂-PORPC-3 และ TiO₂-PORPC-4) มีโครงสร้างดังรูปที่ 1.14 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สังเคราะห์ได้เมื่อทดสอบการสลายตัวด้วยแสงของเมทิลีนบลู (methylene blue) ในน้ำภายใต้แสงยูวี-วิสิเบิล พบว่า TiO₂-Porphyrin มีประสิทธิภาพในการสลายตัวของเมทิลีนบลูได้ดีกว่า TiO₂-anatase บริสุทธิ์ และพบว่า Zn-porphyrin (TiO₂-PORPC-2, TiO₂-PORPC-4) มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดีกว่าพอร์ไฟรินที่ไม่มี

โลหะ (TiO₂-PORPC-1, TiO₂-PORPC-3) เนื่องจาก Zn-porphyrin มีคุณสมบัติในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนดีกว่าและพบว่า TiO₂-PORPC-4 มีประสิทธิภาพดีกว่า TiO₂-PORPC-2 เนื่องจากการประสิทธิภาพปกป้องของ porphyrin และตัวให้อิเล็กตรอนของ 3,5-di(tert-butyl)phenyl groups ของ TiO₂-PORPC-4 ที่มีขนาดใหญ่ จึงทำให้ยับยั้งการรวมตัวกันของ π - π stacking และทำให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพดี



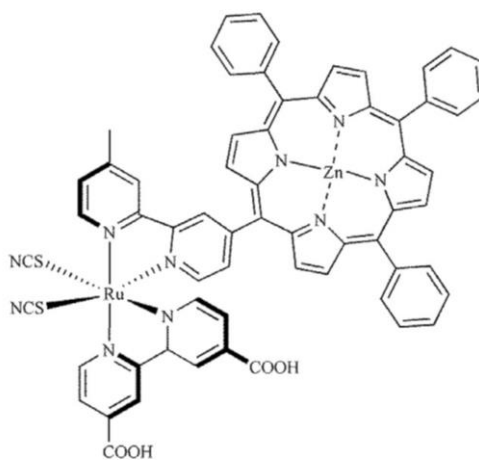
รูปที่ 1.14 โครงสร้างของโมเลกุลพอร์ไฟรินที่มีอนุพันธ์ diphenyl carboxylic acid²³

Claude และคณะ²⁴ ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ Zn-porphyrin 2 ชนิด (2 และ 8) มีโครงสร้างดังรูปที่ 1.15 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR spectroscopy, mass spectroscopy ตรวจสอบคุณสมบัติเชิงแสงด้วย UV-visible spectroscopy และคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วย electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) และ differential pulse voltammetry (DPV) พบว่าพอร์ไฟรินทั้งสองมีประสิทธิภาพเป็นสารไวแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เนื่องจากมีระดับชั้นพลังงานที่ช่วยสนับสนุนการฉีดอิเล็กตรอน (electron injection) และการคืนสภาพของสีย้อม (dye regeneration) เมื่อนำพอร์ไฟริน 2 และ 8 ทดสอบคุณสมบัติในการผลิตไฟฟ้า พบว่ามีประสิทธิภาพแปลงพลังงาน 5.27% และ 7.13% ตามลำดับ จึงสามารถนำพอร์ไฟรินทั้งสองชนิดพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงได้



รูปที่ 1.15 โครงสร้างอนุพันธ์ Zn-porphyrin (2 และ 8)²⁴

Preeyanut และคณะ²⁵ ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ bipyridylporphyrin ผ่านปฏิกิริยาควแน่นของอนุพันธ์ dipyrrolemethane กับ pyrrole และ อนุพันธ์ aldehyde โดยมีโมเลกุลพอร์ไฟรินเป็นตัวให้อิเล็กตรอน และโมเลกุล bipyridine ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ ด้วยเทคนิคสเปกโทรเมตรีดูดกลืน (absorption spectrometry) พบว่าสเปกตรัมดูดกลืนของอนุพันธ์ bipyridylporphyrin พบแถบการดูดกลืนแสงสองแถบหลักของ porphyrin ที่ Soret band ประมาณ 420 nm และ Q-band ประมาณ 500-600 nm และทดสอบคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry (CV) สังเกตพบสัญญาณออกซิเดชันของอนุพันธ์ bipyridylporphyrin และ Ru^{II}/Ru^{III} จากการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงของ bipyridylporphyrin ruthenium ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 1.16 พบว่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงสุด 0.38 % สามารถนำไปใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงได้



รูปที่ 1.16 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน bipyridylporphyrin ruthenium²⁵

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ

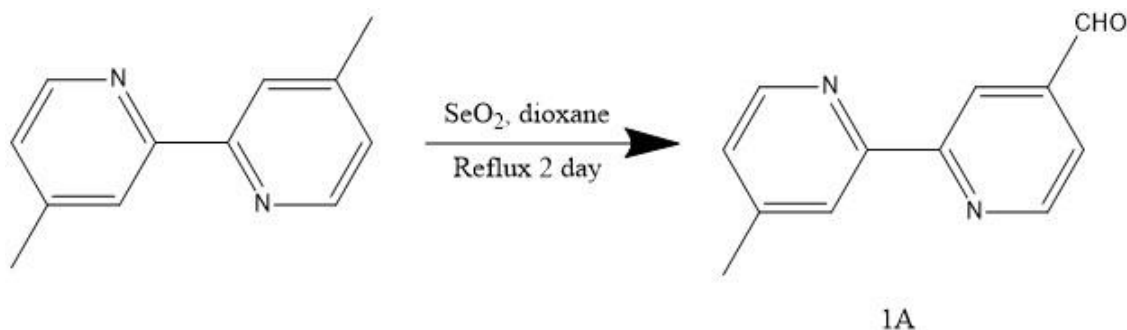
- 2.1.1 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (รุ่น JEOL 500 MHz)
- 2.1.2 เครื่องชั่งน้ำหนักดิจิทัลตอกทศนิยม 4 ตำแหน่ง (PRECISA รุ่น XT920M)
- 2.1.3 เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (BUCHI Rotavapor รุ่น R-3)

2.2 สารเคมี

- 2.2.1 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine
- 2.2.1 SeO₂
- 2.2.2 4-formylbenzoic acid
- 2.2.3 Pyrrole
- 2.2.4 Zinc acetate dehydrate (Zn(OAc)₂•2H₂O)
- 2.2.5 Propionic acid
- 2.2.6 Trifluoroacetic acid (TFA)
- 2.2.7 1,4-dioxane
- 2.2.8 Methanol (MeOH)
- 2.2.9 Toluene
- 2.2.10 HCl
- 2.2.11 KOH (3 M)
- 2.2.12 Ethyl acetate (EtOAc)
- 2.2.13 Hexane
- 2.2.14 Dichloromethane (CH₂Cl₂)
- 2.2.15 Acetone
- 2.2.16 สารละลายอิ่มตัว Na₂CO₃
- 2.2.17 สารละลายอิ่มตัว NaCl
- 2.2.18 Deionized Water (น้ำกลั่น)
- 2.2.19 anhydrous Sodium Sulfate (Na₂SO₄)
- 2.2.20 Bromine (liquid)

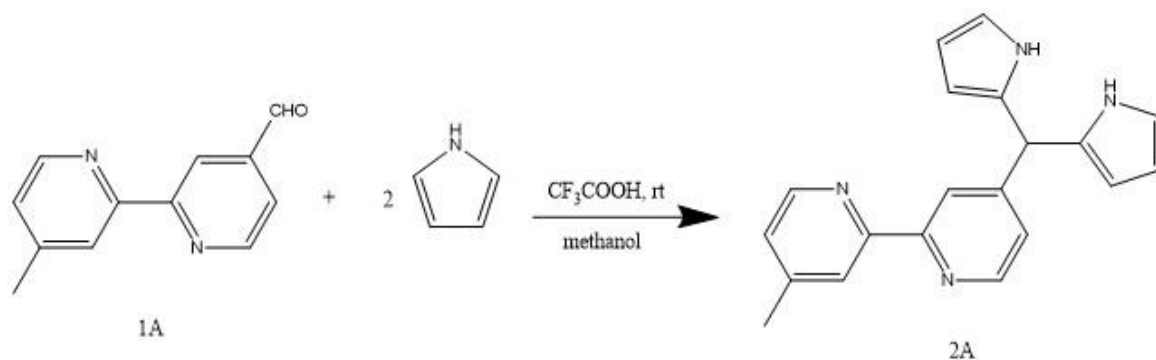
2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 วิธีการสังเคราะห์ 4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (1A)



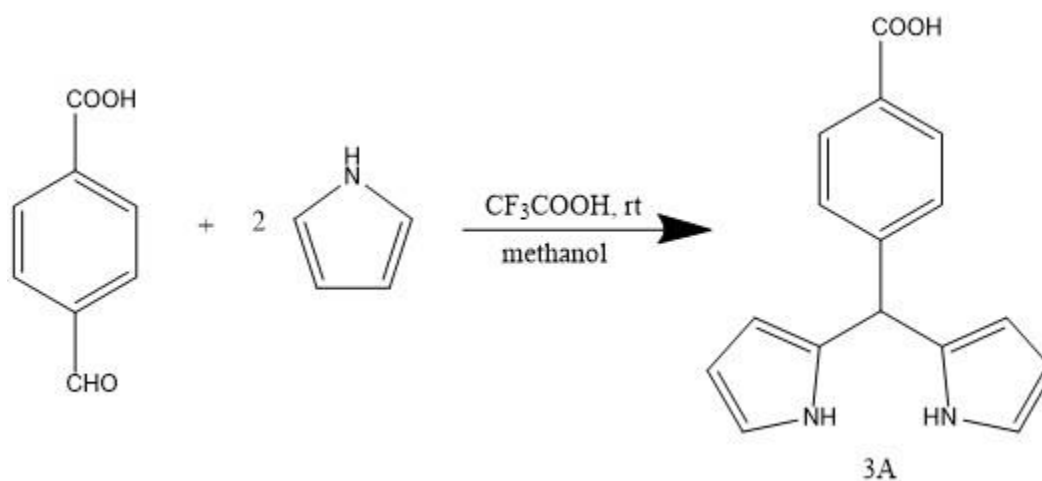
ชั่ง 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (0.506 g, 2.75 mmol) และ SeO_2 (0.368 g, 3.32 mmol) ใน 1,4-dioxane ปริมาณ 5 mL ลงในขวดสองคอขนาด 50 mL กวนและรีฟลักซ์ (reflux) ของผสมภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 2 วัน สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ตรวจสอบความคืบหน้าของปฏิกิริยาโดย silica TLC ที่ให้ของผสมเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง นำมากรองของแข็งออก และระเหยตัวทำละลายออกจนแห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ (rotary evaporator) จากนั้นละลายของแข็งที่ได้ด้วยเอทิลแอซิเตต (ethyl acetate, EtOAc) แล้วสกัดด้วยสารละลายอิ่มตัว Na_2CO_3 (25 mL), ล้างชั้นอินทรีย์ด้วยน้ำกลั่น (25 mL x 2) และน้ำเกลืออิ่มตัว (10 mL) กำจัดน้ำในตัวทำละลายอินทรีย์ด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรอง แล้วนำสารละลายที่กรองได้ไประเหยตัวทำละลายออกจนแห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ ทำให้บริสุทธิ์ด้วยโครมาโทกราฟีคอลัมน์ (column chromatography, SiO_2 , EtOAc : Hexane, 20:80) ได้ของแข็งสีขาว (ร้อยละผลผลิตที่ทำได้ (%yield) เท่ากับ 55) นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10.17 (s, 1H), 8.88 (d, $J=4.9$ Hz, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 8.27 (d, 1H), 7.71 (d, $J=4.9$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J=4.9$ Hz, 1H), 2.45 (s, 3H)

2.3.2 ความพยายามสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (2A)



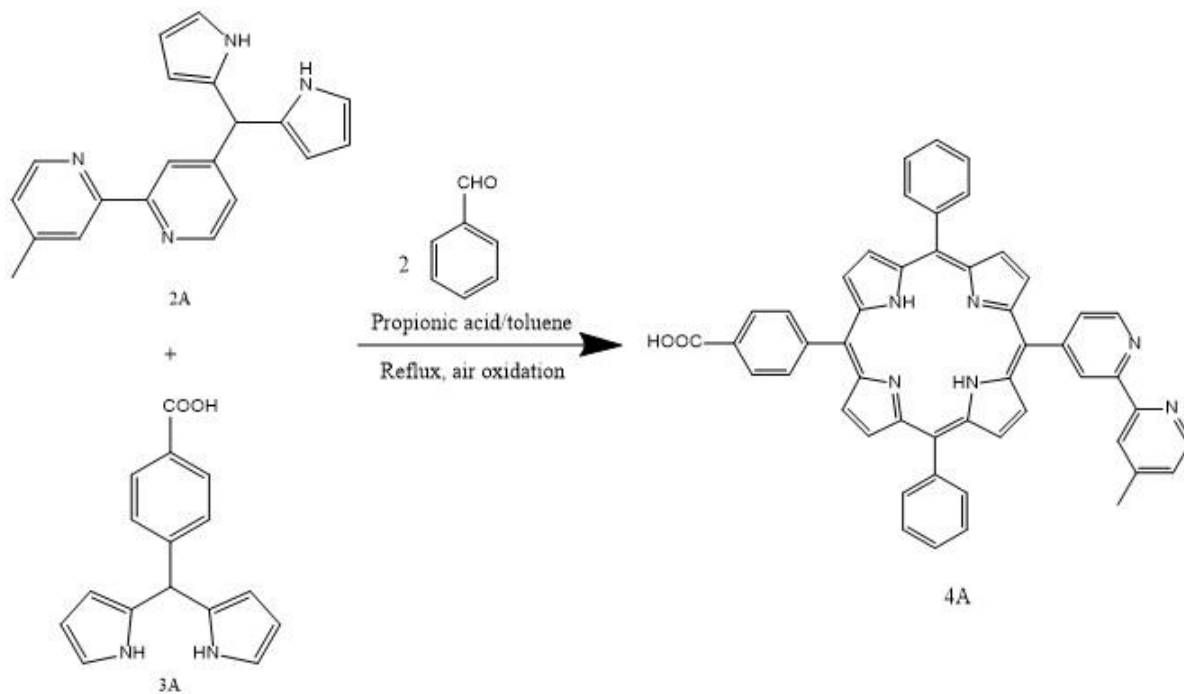
ซึ่ง **1A** (0.032 g, 0.17 mmol) เติม pyrrole (0.029 mL, 0.04 mmol) และเติมเมทานอล (methanol) 0.5 mL กวนเพื่อให้สารผสมกันเป็นเวลา 5 นาที เติม trifluoroacetic acid (0.1 mL, 1.3 mmol) กวนเป็นเวลา 10 นาที สารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้าอมเขียว ตรวจสอบความคืบหน้าของปฏิกิริยาโดย silica TLC และใช้แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเครื่องตรวจจับ (detector) จะสังเกตเห็นจุดสีชมพูของสารผลิตภัณฑ์ จากนั้นเติมเอทิลเอซิเทต และน้ำกลั่นลงในสารผสม กวนเป็นเวลา 5 นาที สกัดแยกชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ ล้างด้วยน้ำกลั่น (25 mL x 2) และน้ำเกลืออิ่มตัว (10 mL) กำจัดน้ำในตัวทำละลายอินทรีย์ด้วย anhydrous Na₂SO₄ กรอง แล้วนำสารละลายที่กรองไประเหยตัวทำละลายออกจนแห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศได้ของเหลวสีเหลือง

2.3.3 วิธีการสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (3A)



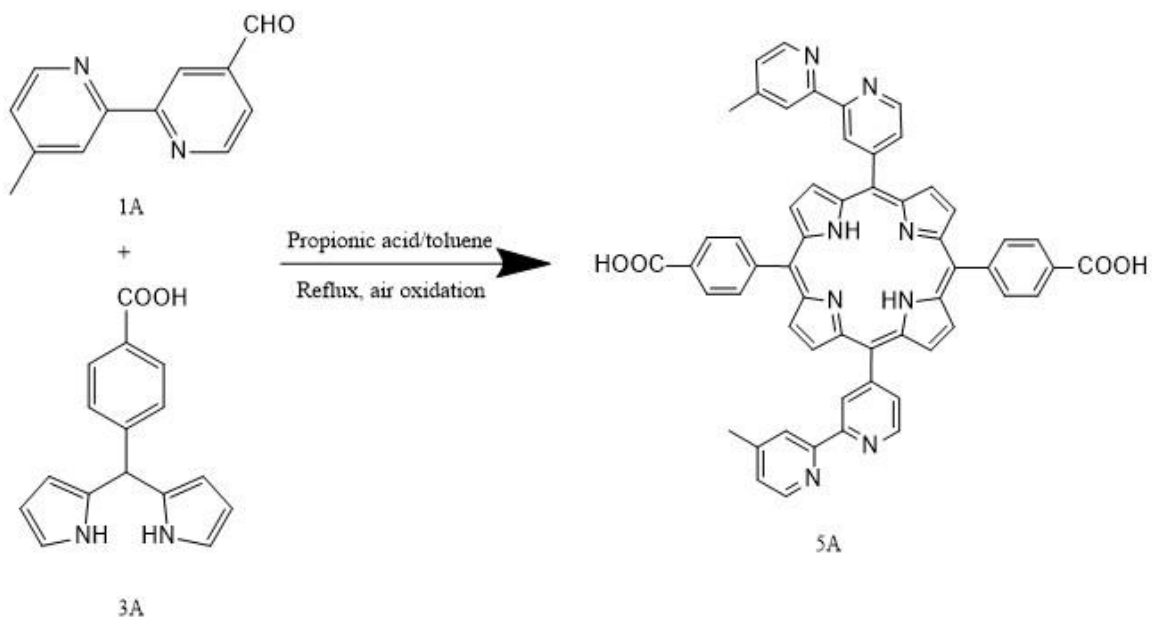
ซึ่ง 4-formylbenzoic acid (0.098 g, 0.65 mmol) เติม pyrrole (2.26 mL, 0.03 mol) และ เติมเมทานอล 1 mL กวนเพื่อให้สารผสมกันเป็นเวลา 5 นาที เติม trifluoroacetic acid (0.1 mL, 1.3 mmol) กวนเป็นเวลา 10 นาที สารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้าอมเขียว ตรวจสอบความคืบหน้าของปฏิกิริยา โดย silica TLC โดยใช้แก๊สโบรมีนเป็นตัวตรวจวัด จะสังเกตเห็นจุดสีชมพูของสารผลิตภัณฑ์ จากนั้นเติม เอทิลแอซิเตต และน้ำกลั่นลงในสารผสม กวนเป็นเวลา 5 นาทีเพื่อทำการสกัด แยกชั้นตัวทำละลาย อินทรีย์ ล้างด้วยน้ำกลั่น (25 mL x 2) และน้ำเกลืออิ่มตัว (10 mL) กำจัดน้ำในตัวทำละลายอินทรีย์ด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรอง แล้วนำสารละลายที่กรองไประเหยตัวทำละลายออกจนแห้งด้วยเครื่องกลั่น ระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ และทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีคอลัมน์ (SiO_2 , EtOAc : Hexane, 50 : 50) ได้ของเหลวสีน้ำตาล นำไประเหยตัวทำละลายออกจนแห้ง ทำการตกผลึกด้วยน้ำและเอทานอล (ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 79) นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 9.07 (br, 2H), 7.82 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.56 (m, 2H), 5.95 (m, 2H), 5.71 (m, 2H), 5.40 (s, 1H)

2.3.4 ความพยายามสังเคราะห์ 5-(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-15-(4-carboxyphenyl)-10,20-diphenyl porphyrin (4A)



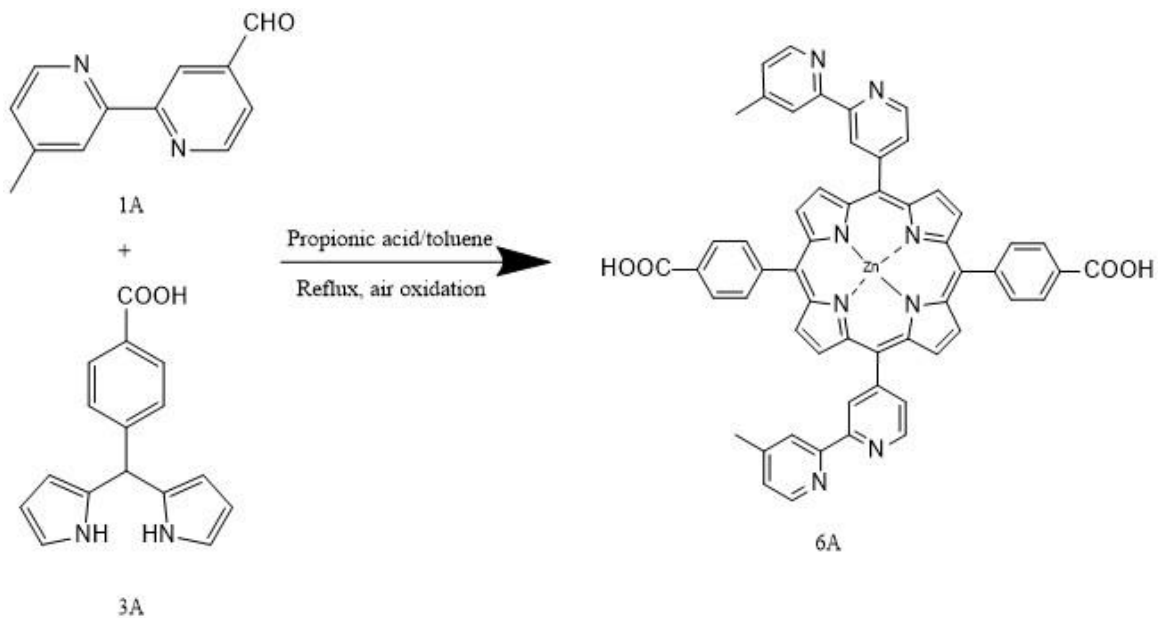
ซึ่ง 2A (0.012 g, 0.038 mmol) และ 3A (0.010 g, 0.038 mmol) ละลายในโทลูอีน (toluene) 5 mL และ propionic acid 5 mL เติม benzaldehyde (0.012 mL, 0.113 mmol) กวนสารผสมและให้ความร้อนจนถึงจุดเดือดของสารละลายในสภาวะเปิด เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที ตรวจสอบความคืบหน้าของปฏิกิริยาโดย silica TLC เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ นำสารผสมมาสกัดด้วยน้ำกลั่น (20 mL x 2) และน้ำเกลือ (5 mL) กำจัดน้ำในตัวทำละลายอินทรีย์ด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรอง แล้วนำสารละลายที่กรองไประเหยตัวทำละลายออกจนแห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ และทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีคอลัมน์ (SiO_2 , MeOH : CH_2Cl_2 , 5 : 95)

2.3.5 ความพยายามสังเคราะห์ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (5A)



ซัง **1A** (0.054 g, 0.282 mmol) และ **2A** (0.075 g, 0.282 mmol) ละลายในโทลูอีน 5 mL และ propionic acid 5 mL กวนสารผสมและรีฟลักซ์ของผสมได้สภาวะเปิดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตรวจสอบความคืบหน้าของปฏิกิริยาโดย silica TLC เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ นำสารผสมมาสกัดด้วยน้ำ (25 mL x 2) กำจัดน้ำในตัวทำละลายอินทรีย์ด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรองด้วยสำลี นำสารละลายที่กรองไประเหยตัวทำละลายออกจนแห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ ทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีคอลัมน์ (SiO_2 , MeOH : CH_2Cl_2 , 5 : 95)

2.3.6 วิธีการสังเคราะห์ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin Zinc complex (6A)



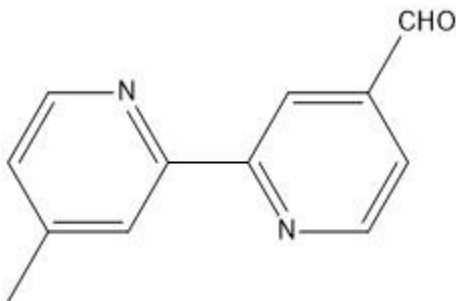
ซึ่ง **1A** (0.100 g, 0.51 mmol), **2A** (0.135 g, 0.51 mmol) และ Zinc acetate dehydrate (0.056 g, 0.25 mmol) ละลายในโทลูอีน 5 mL และ propionic acid 5 mL กวนสารผสมและรีฟลักซ์ของผสมภายใต้สภาวะเปิดเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบความคืบหน้าของปฏิกิริยาโดย silica TLC เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ นำสารผสมมาสกัดด้วยน้ำกลั่น (25 mL x 2) กำจัดน้ำในตัวทำละลายอินทรีย์ด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรอง แล้วนำสารละลายที่กรองไประเหยตัวทำละลายออกจนแห้งแห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ (ร้อยละผลผลิตที่ได้อาจต่ำกว่า 20) ทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีคอลัมน์ (SiO_2 , MeOH : CH_2Cl_2 , 5 : 95) $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ (ppm) : 8.85 (d, $J=5.0$ Hz, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.56 (s, 1H), 8.50 (d, $J=5.0$ Hz, 2H), 8.25 (s, 2H), 7.92 (d, $J=8.4$ Hz, 6H), 7.77 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J=5.3$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J=3.8$ Hz, 2H), 2.47 (s, 3H)

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

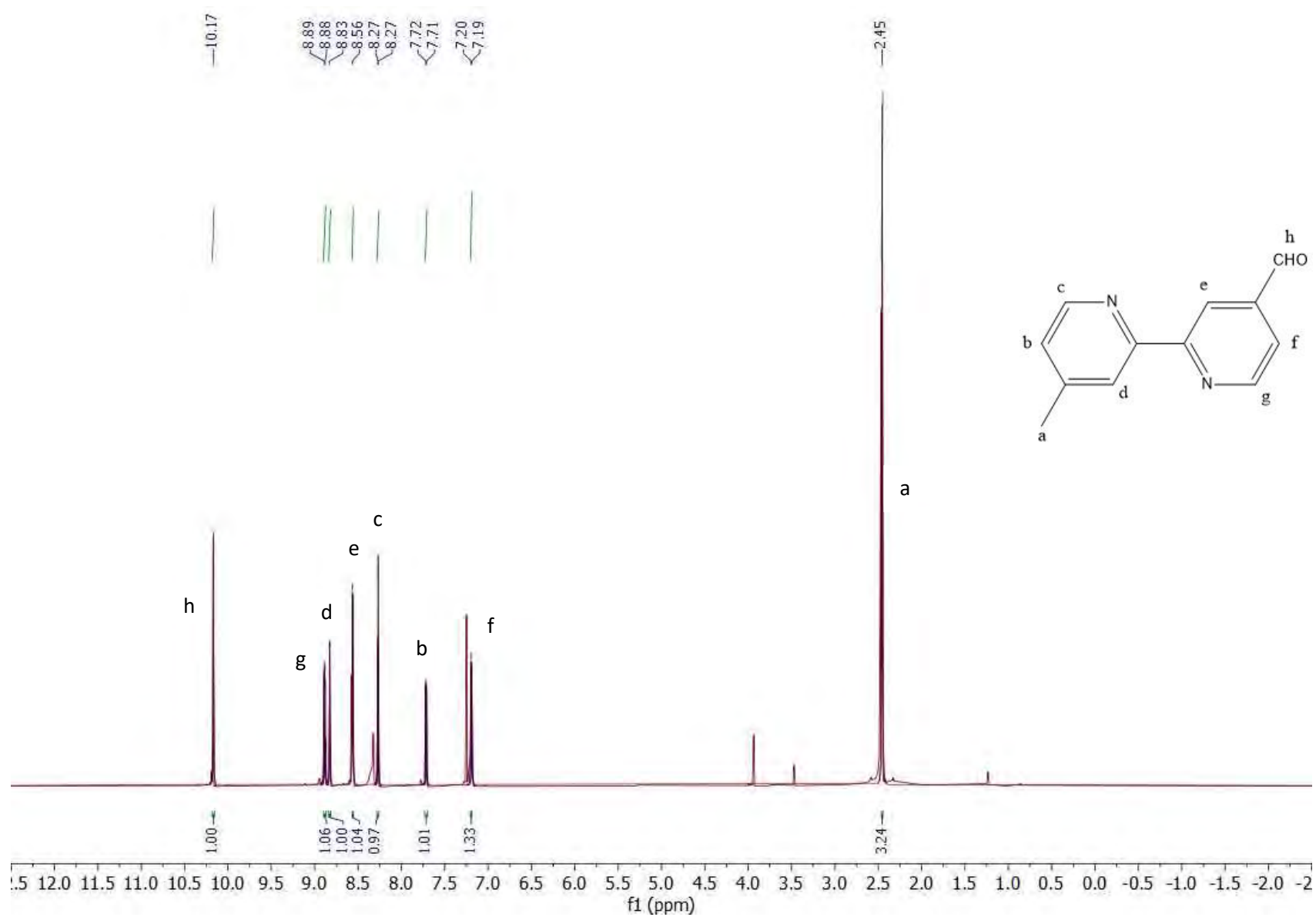
3.1 การสังเคราะห์ 4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (1A)

การสังเคราะห์ **1A** จากปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine และ SeO_2 พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีขาวและเหลือสารตั้งต้นผสมอยู่ในปฏิกิริยาได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 55 จากการสังเกตพบว่าในขั้นตอนการสกัดมีสารสีเหลืองซึ่งคาดว่ามาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกินกว่าที่ต้องการ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกินกว่าที่ต้องการน่าจะเกิดจากให้ความร้อนเกินจุดเดือดของสารละลาย ปริมาณของ SeO_2 ที่เติมมีปริมาณมากกว่าสารตั้งต้น ประมาณ 0.2 เท่า และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 3 วันอาจมากเกินไปเนื่องจาก Preyanut และคณะ²⁵ ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 วัน แต่ขณะที่ติดตามปฏิกิริยาพบว่าสารตั้งต้นยังคงเหลืออยู่ในปฏิกิริยา จึงทำให้ต้องเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา แต่เนื่องจากสารผลิตภัณฑ์มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าสารตั้งต้น การเพิ่มเวลาอาจทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียง จึงเป็นผลให้สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณน้อย



รูปที่ 3.1 โครงสร้างของ 4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (1A)

เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบสัญญาณ singlet ที่ 2.45 ppm ของ methyl โปรตอน และสัญญาณ singlet ที่ 10.17 ppm เป็นโปรตอนของแอลดีไฮด์ซึ่งแสดงว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดที่หมู่เมทิลเพียงตำแหน่งเดียว นอกจากนี้ยังพบสัญญาณ singlet ที่ 8.56 และ 8.83 ppm สัญญาณ doublet ที่ 7.19, 7.71, 8.27 และ 8.88 ppm เป็นของโปรตอนที่อยู่ภายในวง bipyridine (ดังรูปที่ 3.2)

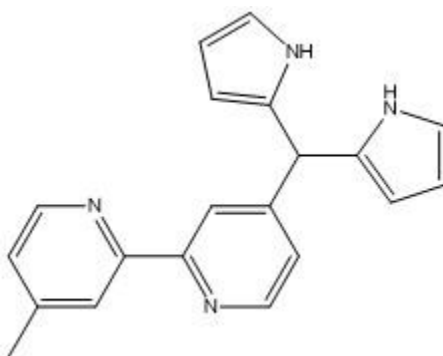


รูปที่ 3.2 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) ของ 4-methyl-2,2'-bipyridine-4'-carbaldehyde (1A)

3.2 การสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (2A)

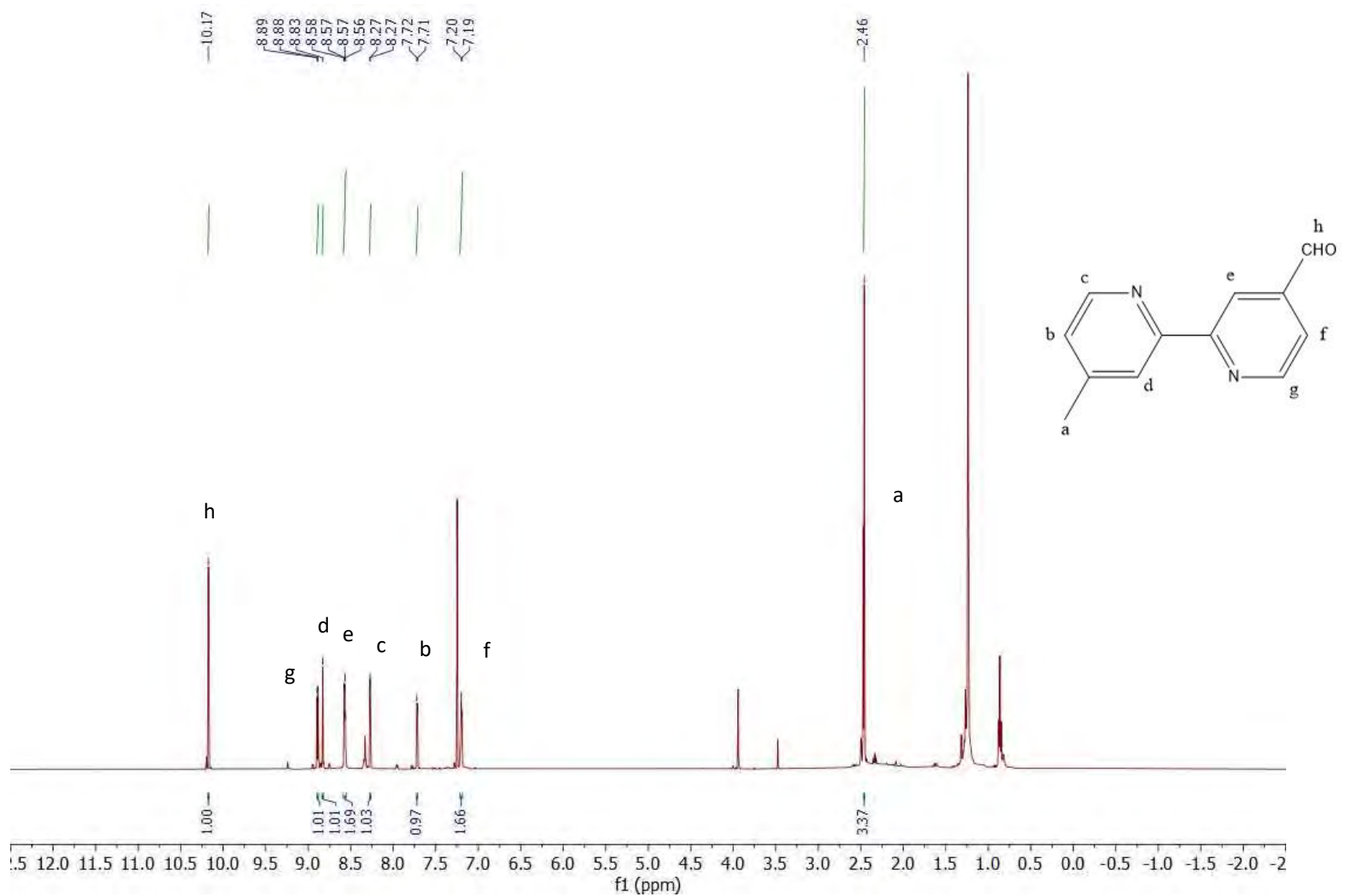
การสังเคราะห์ **2A** จากปฏิกิริยาระหว่าง **1A** และ pyrrole พบว่าสารตั้งต้นไม่เกิดปฏิกิริยาเป็นสารผลิตภัณฑ์ (วิเคราะห์จากผล $^1\text{H-NMR}$) อาจเป็นผลมาจากและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยเกินไปจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ เมื่อทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา (TFA) ขวดใหม่จึงได้ทำการสังเคราะห์ใหม่ และพบว่าเมื่อนำแผ่น TLC ที่รีนแล้วไปตรวจวัดปฏิกิริยาโบรมิเนชันด้วยไอโบรินพบว่ามีจุดสีชมพูบนแผ่น TLC ซึ่งคาดว่า pyrrole เกิดปฏิกิริยากับ **1A** ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์นี้สามารถที่จะสังเคราะห์ **2A** ได้ และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา TFA ทั้งสองขวดไปวัด pH พบว่าขวดที่หนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นกรดน้อยกว่า และไม่มีไอระเหยของ TFA ออกมาเมื่อเปิดขวด แต่ขวดที่สองเป็นกรดมากกว่า และสังเกตเห็นไอระเหยออกมาเมื่อเปิดขวด จึงทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาขวดที่หนึ่งไม่สามารถใช้งานได้

เนื่องจาก **2A** ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณน้อย จึงถูกนำไปใช้ในการสังเคราะห์ **4A** โดยไม่ได้ทำการพิสูจน์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ก่อน เพราะมีความคิดว่าจะลอง coupling ก่อนเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม ต่อมาได้เปลี่ยนโครงสร้างพอร์ไพรินเป็น **5A** จึงทำให้ไม่ได้เตรียม **2A** อีก



รูปที่ 3.3 โครงสร้างของ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (**2A**)

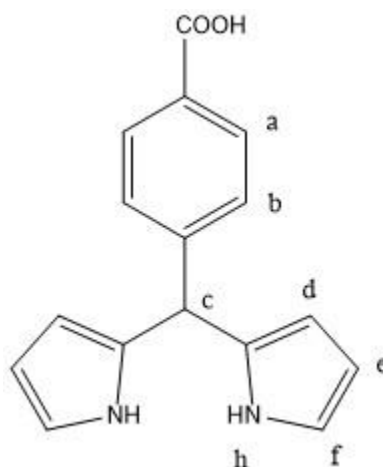
เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบสัญญาณ singlet ที่ 2.46 ppm ของ methyl โปรตอน สัญญาณ singlet ที่ 8.83 ppm สัญญาณ doublet ที่ 7.19, 7.72, 8.27 และ 8.89 ppm สัญญาณที่ doublet of doublet ที่ 8.57 ppm เป็นของโปรตอนที่อยู่ภายในวง bipyridine ยังพบสัญญาณ singlet ที่ 10.17 ppm เป็นโปรตอนของแอลดีไฮด์ จากสัญญาณนี้พบว่า **1A** ไม่ทำปฏิกิริยากับ pyrrole จึงทำให้พบแต่สัญญาณโปรตอนของ **1A** (ดังรูปที่ 3.4)



รูปที่ 3.4 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) ของ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (2A) ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TFA ที่ใช้งานไม่ได้

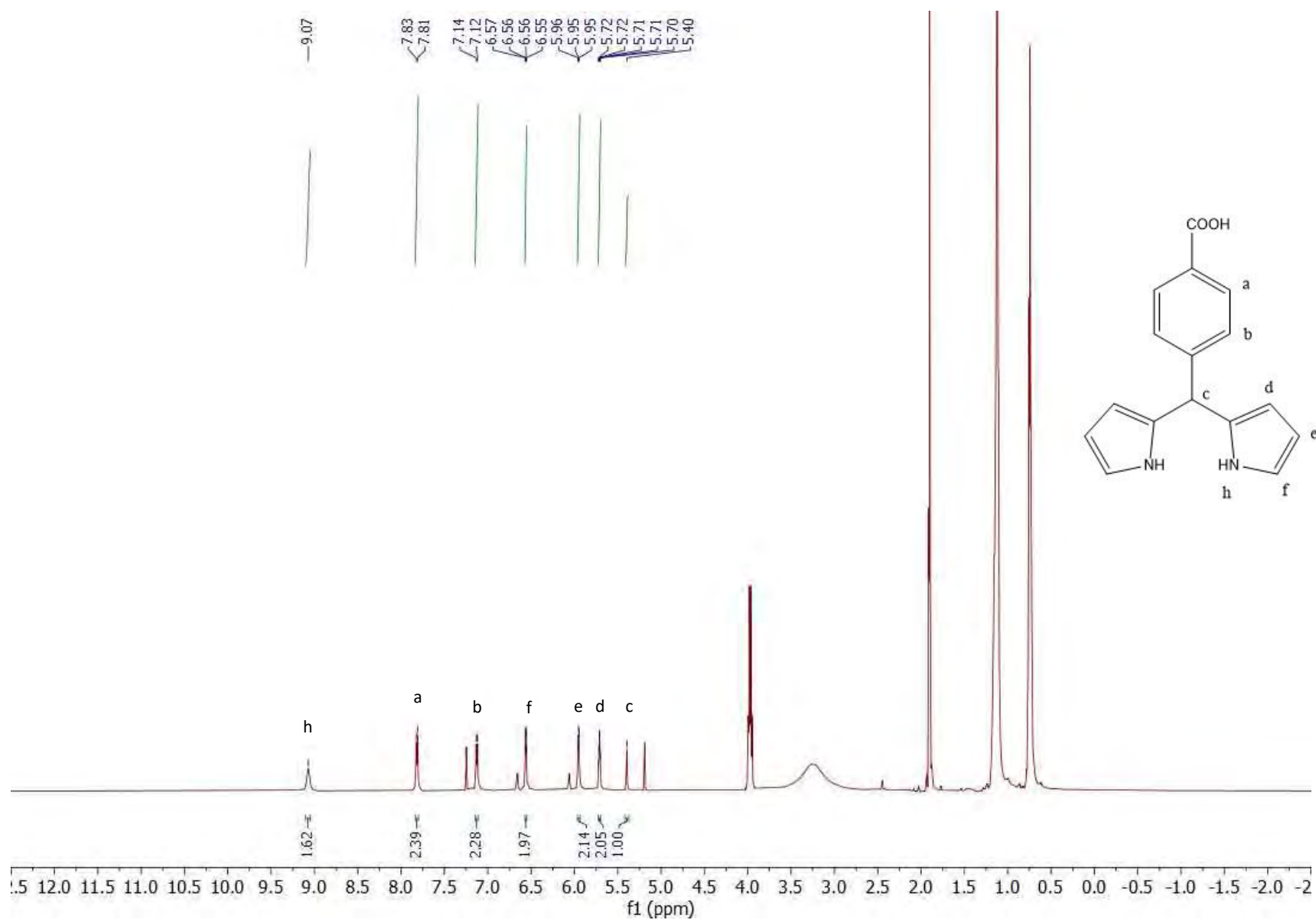
3.3 การสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (3A)

การสังเคราะห์ **3A** จากปฏิกิริยาระหว่าง 4-formylbenzoic acid และ pyrrole พบว่าสารเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ซึ่งสามารถติดตามปฏิกิริยาโดยเทคนิค TLC แล้วตรวจวัดด้วยด้วยไอโบริมิน พบว่าสังเกตเห็นจุดสีชมพูบนแผ่น TLC ซึ่งสามารถบ่งชี้ว่า pyrrole เกิดปฏิกิริยากับ 4-formylbenzoic acid เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ **3A** ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีน้ำเงินได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 79 จากผล $^1\text{H-NMR}$ พบว่าสารไม่บริสุทธิ์ ซึ่งอาจมีสารชนิดอื่นปะปนอยู่เล็กน้อย



รูปที่ 3.5 โครงสร้างของ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (**3A**)

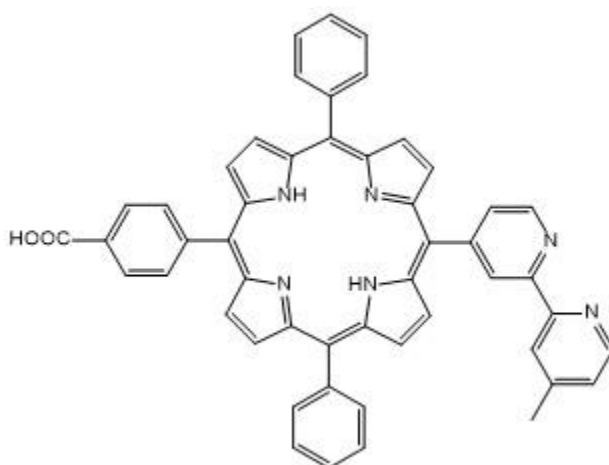
เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบสัญญาณ singlet ที่ 5.40 ppm เป็นโปรตอนบนตำแหน่ง c สัญญาณ multiplet ที่ 5.71, 5.59 และ 6.56 ppm เป็นตำแหน่งโปรตอนภายในวง pyrrole สัญญาณ doublet ที่ 7.13 และ 7.82 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของโปรตอนภายในวงแหวนเบนซีน จากการเปรียบเทียบสัดส่วนอินทิเกรชันของโปรตอนรวมของวงไพโรลล์และวงเบนซีนพบว่าอัตราส่วนใกล้เคียง 2 แสดงว่าไพโรลล์ควบแน่นกับ 4-formylbenzoic acid ในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 สัญญาณ broad ที่ 9.07 ppm เป็นโปรตอนของ N-H และไม่พบสัญญาณของหมู่คาร์บอกซิลิก (ดังรูปที่ 3.6)



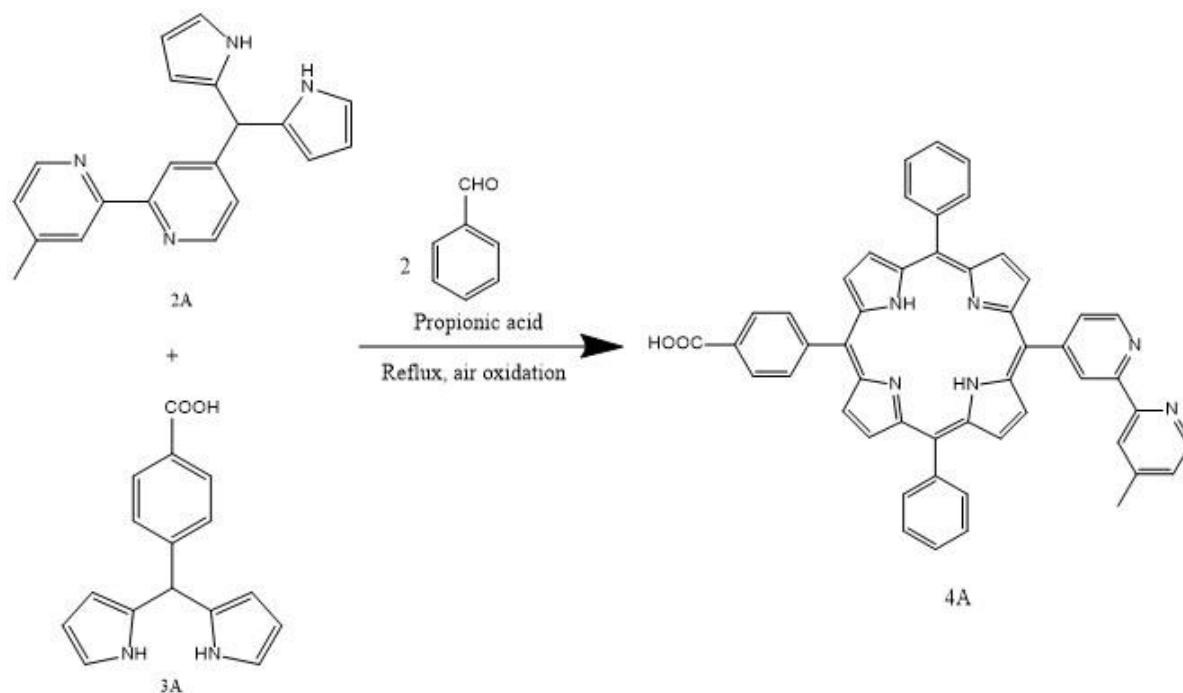
รูปที่ 3.6 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) ของ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (3A)

3.4 การสังเคราะห์ 5-(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-15-(4-carboxyphenyl)-10,20-diphenyl porphyrin (4A)

จากปฏิกิริยา coupling ระหว่าง **2A**, **3A** และ benzaldehyde ในสภาวะกรดพบว่าไม่สามารถสังเคราะห์ **4A** ได้ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสารตั้งต้นที่ใช้มีปริมาณน้อยจึงทำให้สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อยเช่นกัน และเนื่องจากสารตั้งต้นไม่ผ่านวิธีการทำให้บริสุทธิ์ก่อนจึงทำให้มีสารปนเปื้อนชนิดอื่น ๆ อยู่ภายในปฏิกิริยา ซึ่งสารเหล่านั้นอาจจะขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาจึงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นจำนวนมาก นอกจากนี้ลำดับการเติมสารตั้งต้นเข้าไปในปฏิกิริยาอาจมีผลต่อการเกิดสารผลิตภัณฑ์ เนื่องจากเติม **3A** ที่ละลายด้วย propionic acid ลงไปในสารละลาย benzaldehyde ที่ละลายด้วยโทลูอีน จากนั้นเติม **2A** ที่ละลายด้วย propionic acid เข้าไปในปฏิกิริยา ซึ่งอาจทำให้ **3A** เกิดปฏิกิริยากับ benzaldehyde ก่อนที่จะเติม **2A** จึงทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้น และก่อนหน้านี้ได้ทำการสังเคราะห์โดยใช้วิธีการสังเคราะห์อ้างอิงตาม Fahanullah และคณะ²⁶ โดยการนำ **2A** และ **3A** ละลายใน propionic acid แล้วจึงเติม benzaldehyde วิธีการสังเคราะห์ **4A** นี้ใช้ propionic acid เพียงอย่างเดียวดังรูปที่ 3.8 พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เป็นของแข็งสีดำไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ ซึ่งตัวทำละลายที่ใช้ทดสอบการละลายคือ MeOH, EtOH, Acetone, EtOAc, CH₂Cl₂ และ Hexane จากเหตุนี้จึงสันนิษฐานว่าสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นเป็นพอลิเมอร์สายยาว โดยไม่มีการเชื่อมต่อกันเป็นวงพอร์ไฟรินอาจเป็นผลมาจากเมื่อใช้ propionic acid เพียงอย่างเดียวทำให้ปฏิกิริยาเกิดว่องไวเมื่อเทียบกับใช้โทลูอีน จากเหตุนี้จึงปรับเปลี่ยนโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ และเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ให้สารผลิตภัณฑ์มีความสมมาตรมากยิ่งขึ้น

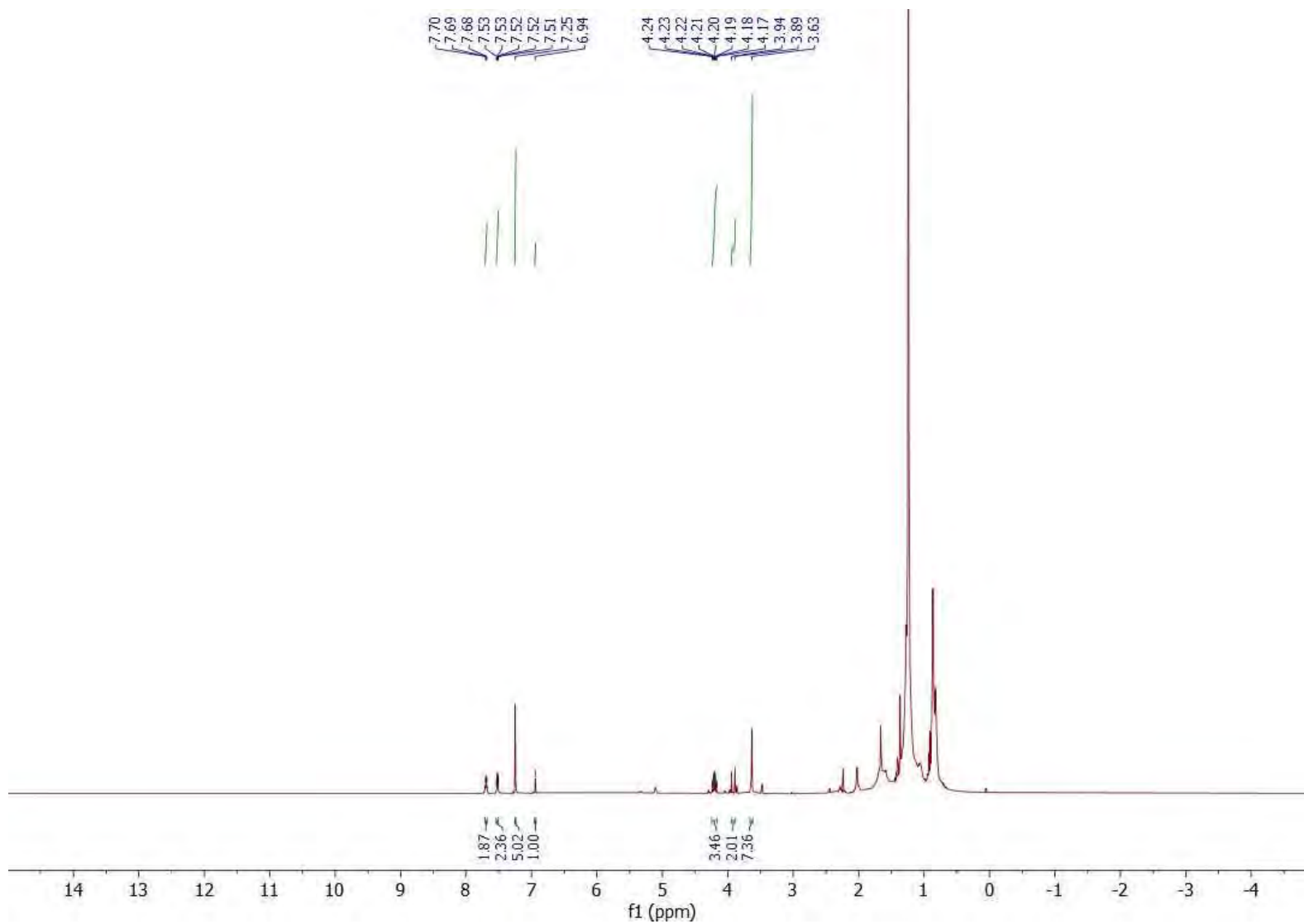


รูปที่ 3.7 โครงสร้างของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (**4A**)



รูปที่ 3.8 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 5-(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-15-(4-carboxyphenyl)-10,20-diphenyl porphyrin (**4A**) นี้ใช้ propionic acid เพียงอย่างเดียว

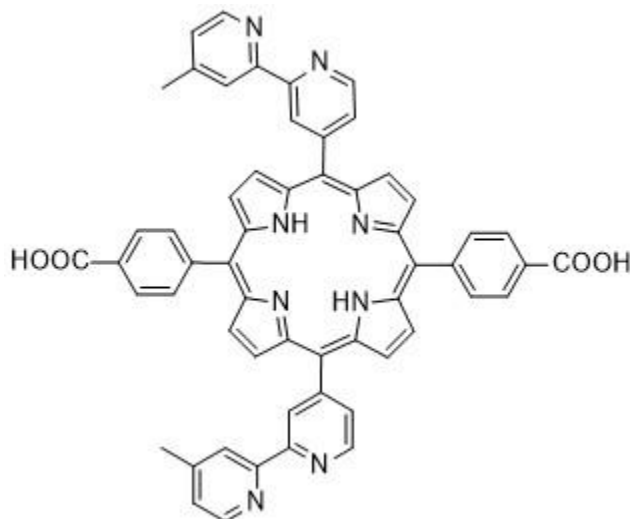
เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบสัญญาณ multiplet ที่ 4.20 ppm สัญญาณ singlet ที่ 3.63 ppm และสัญญาณ doublet ที่ 3.92 ppm อาจเป็นโปรตอนของ Ar-CH สัญญาณ singlet ที่ 6.94, 7.25 และ 7.52 ppm สัญญาณ multiplet ที่ 7.68-7.70 ppm เป็นตำแหน่งโปรตอนภายในวงแอโรมาติก ไม่พบสัญญาณ singlet ที่ประมาณ 2.47 ppm เป็นโปรตอนของ methyl บนวง bipyridine และสัญญาณ singlet ที่ประมาณ -2.60 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของ N-H ภายในวงพอร์ไฟริน จากที่กล่าวมาข้างต้นพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่ใช่พอร์ไฟริน **4A** (ดังรูปที่ 3.9)



รูปที่ 3.9 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) ของ 5-(4'-methyl-[2,2'-bipyridine]-4-yl)-15-(4-carboxyphenyl)-10,20-diphenyl porphyrin (4A) ด้วยปฏิกิริยาที่ใช้ propionic acid และโทลูอีนเป็นตัวทำละลาย

3.5 การสังเคราะห์ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (5A)

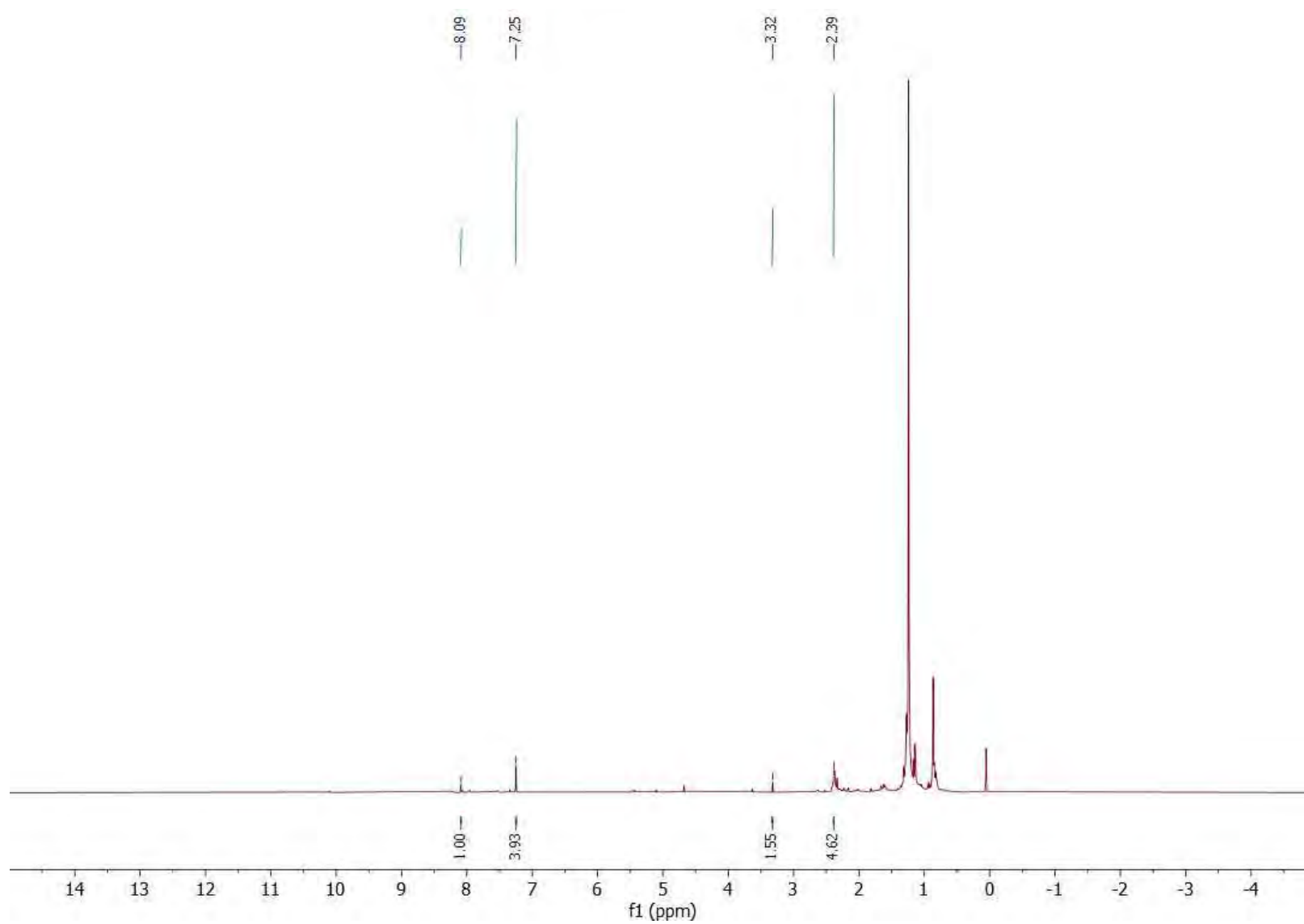
จากความต้องการในการสังเคราะห์อนุพันธ์ **5A** (ดังรูปที่ 3.10) โดยปฏิกิริยา coupling ระหว่าง **2A** และ 4-formylbenzoic acid พบว่าสารละลายสีน้ำตาลแดงซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงปริมาณมาก เมื่อวิเคราะห์ผลจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าไม่ใช่อนุพันธ์ของพอร์ไฟริน **5A** ที่ต้องการ



รูปที่ 3.10 โครงสร้างของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (**5A**)

เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบสัญญาณ singlet ที่ 8.09 และ 7.25 ppm เป็นโปรตอนบนวงแอโรมาติก สัญญาณ singlet ที่ 3.32 ppm เป็นโปรตอนของ Ar-CH สัญญาณ multiplet ที่ 2.39 ppm เป็นโปรตอนของ methyl และไม่พบสัญญาณ singlet ที่ประมาณ -2.60 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของ N-H ภายในวงพอร์ไฟริน จากที่กล่าวมาข้างต้นพบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไม่ใช่พอร์ไฟริน **5A** (ดังรูปที่ 3.11)

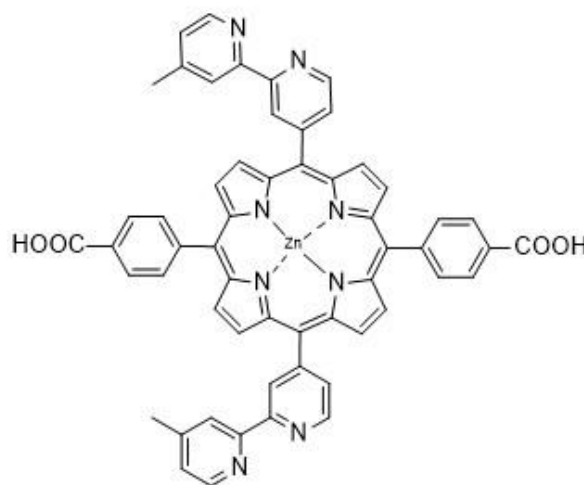
ด้วยเหตุนี้ทำให้ต้องปรับเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ใหม่โดยใช้การสังเคราะห์ด้วยเทมเพลต (template synthesis) โดยเติมเกลือ Zn(OAc)_2 ซึ่งคาดว่าเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเนื่องจาก Zn^{2+} จับกับ dipyrromethane ทั้ง 2 โมเลกุลให้อยู่ใกล้กัน เพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วและปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 3.11 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) ของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (**5A**)
ด้วยปฏิกิริยา coupling ระหว่าง **2A** กับ 4-formylbenzoic acid

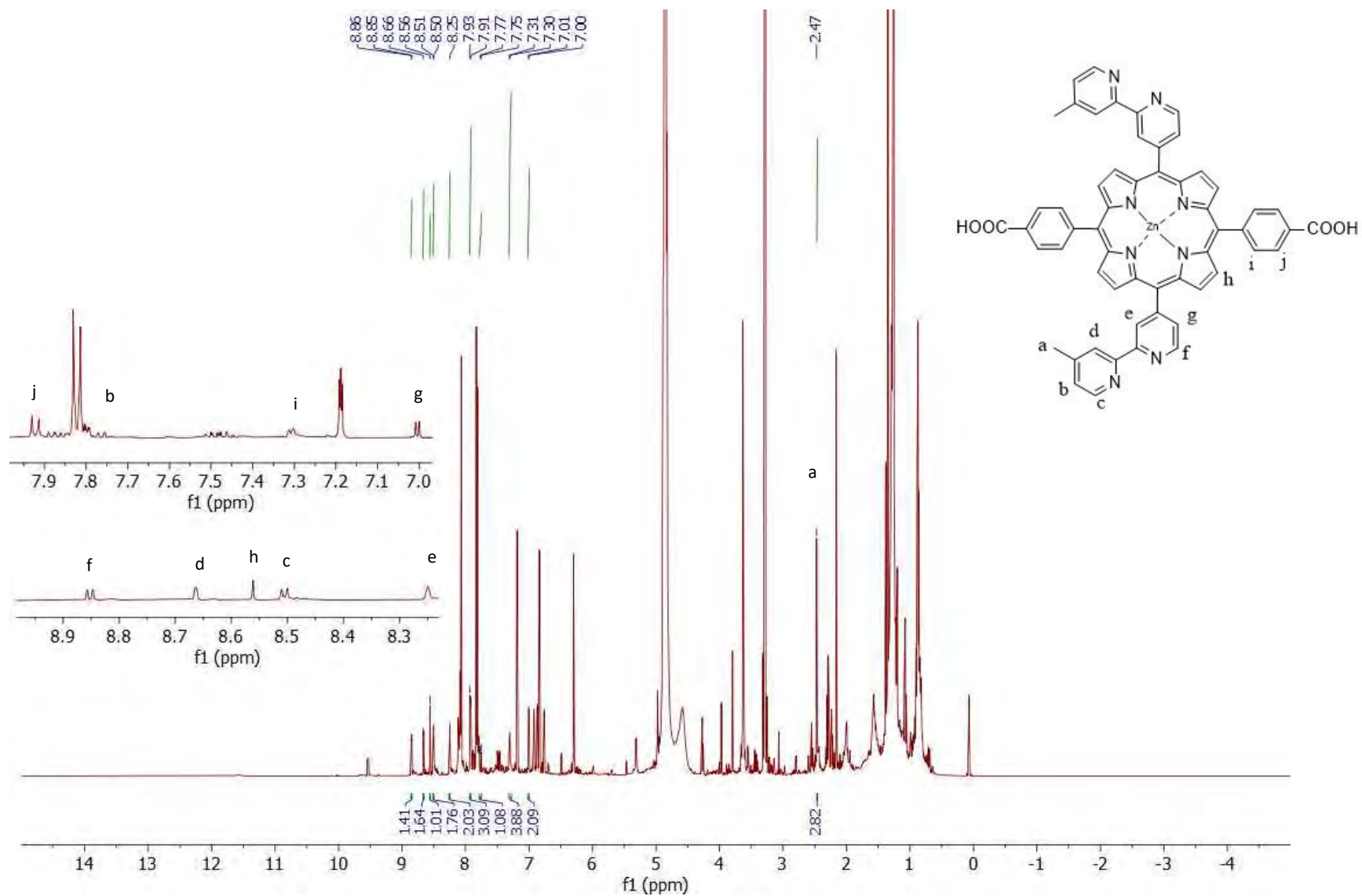
3.6 การสังเคราะห์ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin Zinc complex (6A)

การใช้การสังเคราะห์ด้วยเทมเพลต (template synthesis) โดยใช้ไอออนสังกะสี (Zn^{2+}) จาก $Zn(OAc)_2$ ทำปฏิกิริยากับ **1A** และ **3A** ได้สารละลายสีน้ำตาลแดงได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 20 จากผล ^1H-NMR พบว่าสารไม่บริสุทธิ์ ซึ่งอาจมีสารชนิดอื่นปะปนอยู่ จากผล TLC พบว่าสังเกตเห็นจุดสีม่วงคาดว่าเป็นอนุพันธ์ของพอร์ไฟรินที่ต้องการ ทำให้ทราบว่า $Zn(OAc)_2$ ช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นจากผล การจับของ Zn^{2+} บน dipyrromethane ทั้งสองโมเลกุล ที่บังคับให้ปฏิกิริยาเกิดเป็นวงพอร์ไฟริน และจากการทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีคอลัมน์ พบว่าสารละลายที่ได้ไม่มีสีม่วงตามที่คาดการณ์ไว้ แต่เมื่อนำมารัน TLC พบว่าสังเกตเห็นจุดสีม่วงที่แผ่น TLC ทั้งภายใต้แสงยูวี และแสงที่ตามองเห็น ทั้งนี้อาจจะ เป็นเพราะเมื่อวงพอร์ไฟรินเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะสังกะสีแล้วทำให้สีของพอร์ไฟริน เปลี่ยนแปลงไปและผลของหมู่ดึงอิเล็กตรอนบนวงพอร์ไฟรินทั้งสี่หมู่ที่ตำแหน่งปีตา ซึ่งทำให้สารผลิตภัณฑ์ ที่ได้ไม่เป็นสีม่วงแต่เป็นสีน้ำตาลแดง



รูปที่ 3.12 โครงสร้างของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin Zn complex (**6A**)

เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR พบสัญญาณ singlet ที่ 2.47 ppm เป็นโปรตอนของ methyl สัญญาณ singlet ที่ 8.25, 8.66 ppm และสัญญาณ doublet ที่ 7.00, 7.77, 8.50, 8.85 ppm เป็นโปรตอนภายในวง bipyridine สัญญาณ doublet ที่ 7.31, 7.92 ppm เป็นสัญญาณของวงแอโรมาติกคาร์บอกซิลิก สัญญาณ singlet ที่ 8.56 ppm เป็นของโปรตอนที่อยู่ภายในวงพอร์ไฟรินที่ตำแหน่งปีตา จากที่กล่าวมาข้างต้นพบว่าสามารถสังเคราะห์พอร์ไฟริน **6A** (ดังรูปที่ 3.13)



รูปที่ 3.13 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) ของ 5,15-bis(4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin Zn complex (**6A**)

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์ 4-methyl-2,2'-bipyridyl-4'-carboxaldehyde (**1A**) จากปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine และ SeO_2 ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีขาวโดยมีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 55 และทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ dipyrromethane คือ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (**2A**) และ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)benzoic acid (**3A**) จากปฏิกิริยาระหว่าง **1A** กับ pyrrole และ 4-formylbenzoic acid กับ pyrrole ตามลำดับ พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์ **2A** ได้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา TFA ไม่สามารถใช้งานได้ แต่สามารถสังเคราะห์ **3A** ได้เมื่อเปลี่ยน TFA ชนิดใหม่ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผลึกสีน้ำเงินโดยมีร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 79 การสังเคราะห์พอร์ไฟริน **4A** จากปฏิกิริยา coupling ระหว่าง **2A** กับ **3A** และสังเคราะห์พอร์ไฟริน **5A** จากปฏิกิริยา coupling ระหว่าง **1A** กับ **3A** พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์พอร์ไฟริน 5-(4-(4'-methylbipyridyl))-10,20-diphenyl-15-(4-carboxyphenyl)porphyrin (**4A**) และ 5,15-bis(bipyridyl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin (**5A**) ได้เนื่องจากการควบแน่นเกิดเป็นพอลิเมอร์สายยาวโดยไม่เกิดการปิดวงเป็นพอร์ไฟริน ดังนั้นจึงนำเอาเทคนิคการสังเคราะห์แบบเทมเพลตมาใช้โดยใช้โลหะสังกะสีเป็นเทมเพลต การสังเคราะห์อนุพันธ์ Zn-Porphyrin สามารถสังเคราะห์ 5,15-bis(bipyridyl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin zinc complex (**6A**) ได้ ผลิตภัณฑ์เป็นสารละลายสีน้ำตาลแดงโดยมีร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 20

4.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (**2A**) ผู้วิจัยคาดว่าวิธีการสังเคราะห์มีโอกาสสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (**2A**) ได้

2. เนื่องจากเวลาดำเนินการวิจัยมีจำกัดทำให้ผู้วิจัยไม่มีผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วย ^{13}C -NMR, 2D NMR และ mass spectroscopy ของ 4-methyl-2,2'-bipyridyl-4'-carboxaldehyde (**1A**) และ 5,15-bis(bipyridyl)-10,20-bis(4-carboxyphenyl)porphyrin zinc complex (**6A**) จึงควรทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ต่อไป
3. ในการสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (**3A**) ควรเก็บสารที่สังเคราะห์ได้ในที่เย็นและปราศจากออกซิเจน เพราะสารผลิตภัณฑ์ไม่คงตัวสามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย
4. ในการสังเคราะห์ 4-(di(1H-pyrrole-2-yl)methyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (**2A**) และ 4-(di(1H-pyrrol-2-yl)methyl)benzoic acid (**3A**) ควรตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยา TFA ก่อนใช้ทำปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

1. Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37-38.
2. Li, X.; Liu, A.; Chu, D.; Zhang, C.; Du, Y.; Huang, J.; Yang, P., High performance of manganese porphyrin sensitized p-type CuFe_2O_4 photocathode for solar water splitting to produce hydrogen in a tandem photoelectrochemical cell. *Catalysts* **2018**, *8*, 108
3. Collomb, M. N.; Morales, D. V.; Astudillo, C. N.; Dautreppe, B.; Fortage, J., Hybrid photoanodes for water oxidation combining a molecular photosensitizer with a metal oxide oxygen-evolving catalyst. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4*, 31.
4. Tentu, R. D.; Basu, S., Photocatalytic water splitting for hydrogen production. *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *5*, 56-62.
5. Zhao, Y.; Hoivik, N.; Wang, K., Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy* **2016**, *30*, 728-744.
6. Bacsá, R.; Kiwi, J., Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *16*, 19-29.
7. Cao, G.; Brinker, C., Optical and Dynamic properties of Semiconductors Nanostructure. *Annual review of nano research* **2008**, *2*.
8. Mahy, J. G.; Paez, C. A.; Carcel, C.; Bied, C.; Tatton, A. S.; Damblon, C.; Heinrichs, B.; Man, M. W. C.; Lambert, S. D., Porphyrin-based hybrid silica-titania as a visible-light photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, *373*, 66-76.

9. Drain, C. M.; Batteas, J. D.; Flynn, G. W.; Milic, T.; Chi, N.; Yablou, D. G.; Sommers, H., Designing supramolecular porphyrin arrays that self-organize into nanoscale optical and magnetic materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 6498-6502.
10. Ladomenou, K.; Natali, M.; Iengo, E.; Charalampidis, G.; Scandola, F.; Coutsolelos, A. G., Photochemical hydrogen generation with porphyrin-based systems. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *304*, 38-54.
11. Harriman, A.; Porter, G.; Walters, P., Photo-oxidation of metalloporphyrins in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1983**, *79*, 1335-1350.
12. Guo, X.; Li, X.; Qin, L.; Kang, S.-Z.; Li, G., A highly active nano-micro hybrid derived from Cu-bridged TiO₂/porphyrin for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *243*, 1-9.
13. Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A., Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* **2000**, *1*, 1-21.
14. Wang, L.; Fan, H.; Bai, F., Porphyrin-based photocatalysts for hydrogen production. *MRS Bulletin* **2020**, *45*, 49-56.
15. Krupitsky, H.; Stein, Z.; Goldberg, I., Structural patterns in clathrates and crystalline complexes of zinc-tetra (4-chlorophenyl) porphyrin and zinc-tetra (4-fluorophenyl) porphyrin. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* **1994**, *20*, 211-232.
16. Wang, J.; Zhong, Y.; Wang, L.; Zhang, N.; Cao, R.; Bian, K.; Alarid, L.; Haddad, R. E.; Bai, F.; Fan, H., Morphology-controlled synthesis and metalation of porphyrin nanoparticles with enhanced photocatalytic performance. *Nano letters* **2016**, *16*, 6523-6528.

17. Wu, F.; Hu, X.; Fan, J.; Liu, E.; Sun, T.; Kang, L.; Hou, W.; Zhu, C.; Liu, H., Photocatalytic activity of Ag/TiO₂ nanotube arrays enhanced by surface plasmon resonance and application in hydrogen evolution by water splitting. *Plasmonics* **2013**, *8*, 501-508.
18. Zhang, X. Y.; Li, H. P.; Cui, X. L.; Lin, Y., Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 2801-2806.
19. Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S., Rational syntheses of porphyrins bearing up to four different meso substituents. *The Journal of organic chemistry* **2000**, *65*, 7323-7344.
20. Chen, Y.; Li, A.; Jin, M.; Wang, L.N.; Huang, Z.H., Inorganic nanotube/organic nanoparticle hybrids for enhanced photoelectrochemical properties. *Journal of Materials Science & Technology* **2017**, *33*, 728-733.
21. Silva, E. S. D.; Moura, N. M. M.; Neves, M. G. P. M. S.; Coutinho, A.; Silva, C. G.; Faria, J. L., Novel hybrids of graphitic carbon nitride sensitized with *free-base meso-tetrakis(carboxyphenyl)* porphyrins for efficient visible light photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *221*, 56-69.
22. Panagiotopoulos, A. A.; Fasoulakis, E. G.; Vardalachaki, E. E.; Coutsolelos, A. G., Photocatalytic hydrogen production based on a water-soluble porphyrin derivative as sensitizer and a series of Wilkinson type complexes as catalysts. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2016**, *20*, 1200-1206.
23. Min, K. S.; Kumar, R. S.; Lee, J. H.; Kim, K. S.; Lee, S. G.; Son, Y.-A., Synthesis of new TiO₂/porphyrin-based composites and photocatalytic studies on methylene blue degradation. *Dyes and Pigments* **2019**, *160*, 37-47.

24. Gros, C. P.; Michelin, C.; Bucher, L.; Desbois, N.; Devillers, C. H.; Coutsolelos, A. G.; Biswas, S.; Sharma, G. D., Synthesis and characterization of zinc carboxy–porphyrin complexes for dye sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry* **2018**, *42*, 8151-8159.
25. Duanglaor, P.; Thiampanya, P.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V.; Pulpoka, B., Synthesis and photophysical properties of donor–acceptor system based bipyridylporphyrins for dye-sensitized solar cells. *Journal of energy chemistry* **2015**, *24*, 779-785.
26. Farhanullah; Ram, V. J., An Efficient and Concise Synthesis of Heteroaryldipyromethanes, Tetrapyrzolymporphyrins and Metalloporphyrins. *The Open Organic Chemistry Journal* **2009**, *3*, 42-48.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวชุตिकाญจน์ ปฏิบัติ เกิดเมื่อวันที่ 26 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนบ้านนา “นายกพิทยากร” จังหวัดนครนายก เมื่อปี การศึกษา 2558 เคยได้เข้าร่วมโครงการพัฒนาอัจฉริยภาพทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีฯ (JSTP) รุ่นที่ 18 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 227 หมู่ 12 ตำบลพิบูลออก อำเภอบ้านนา จังหวัดนครนายก รหัสไปรษณีย์ 26110 อีเมล Karn.chutikarn09@gmail.com