

เสถียรภาพทางอุณหภูมิของ Tetraphenylporphyrin และ Metalloporphyrin

Thermal Stability of Tetraphenylporphyrin and Metalloporphyrin

สุภกร บุญยีน*, สมลักษณ์ เรืองสุทธินฤภาพ, จันทิมา สุขจันทร์,
วุฒิพรรณ จันทะยอต, กมลเนตร จันท์แสง และทศพล พรหมสถิตย์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

**Supakorn Boonyuen*, Somluck Ruangsuttinarupap, Jantima Sukjan,
Wootthiphan Jantayot, Kamolnate Jansaeng, Tossapon Prohmsatit**

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

บทคัดย่อ

กลุ่มของ tetraphenylporphyrin (TPP) และอนุพันธ์ของโลหะพอร์ไฟรินต่าง ๆ ที่เกิดจากการเติมโลหะไอออนที่แตกต่างกัน (Cu, Ni, Co, Zn) ได้ถูกสังเคราะห์โดยอาศัยกระบวนการระหว่างอัลดีไฮด์และไพร์โรลในสภาวะการรีฟลักซ์กับกรดโพรพิโอนิก หลังจากทำให้บริสุทธิ์แล้วจะได้ลิแกนด์ต่าง ๆ ตามชนิดของอนุพันธ์ที่ใช้ ลิแกนด์ที่เตรียมได้ถูกนำมาทำปฏิกิริยาต่อโดยการเติมโลหะไอออนผ่านกระบวนการระหว่างลิแกนด์และโลหะอะซิเตทในสภาวะการให้ความร้อนกับ DMF ให้ผลผลิตเป็น M-TPP (M = Cu, Ni, Co, Zn) พิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy และ mass spectrometry ทำการศึกษาเสถียรภาพทางอุณหภูมิของลิแกนด์และสารเชิงซ้อนของโลหะพอร์ไฟรินในช่วงอุณหภูมิ 25-700 °C ผลการศึกษาปรากฏว่า Ni-TPP ให้ค่าเสถียรภาพทางอุณหภูมิที่ 479.10 °C เมื่อเทียบกับกรณีที่เป็น TPP อย่างเดียวที่ให้ค่าเท่ากับ 485.99 °C ถึงอย่างไรก็ตามยังให้ค่าที่สูงกว่ากรณีสารเชิงซ้อนของโลหะพอร์ไฟรินชนิดอื่น ๆ

คำสำคัญ : เสถียรภาพทางอุณหภูมิ; tetraphenylporphyrin; metalloporphyrin

Abstract

A group of tetraphenylporphyrin (TPP) and metalloporphyrin (M-TPP) with their derivatives (M = Cu, Ni, Co, Zn) were prepared by the reaction of aldehyde and pyrrole in the refluxing with propionic acid. Free base ligand was purified and synthesized to form complex with each metal

acetates (Cu, Ni, Co, Zn) by refluxing in DMF. The chemical properties of metalloporphyrin were studied by using UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectrophotometry and mass spectrometry technique. The thermal stability behaviors, including the possible phase transition of porphyrins, for both free base ligands and metalloporphyrin were analyzed during the heating process at lower temperature (25-700 °C). Ni-TPP exhibited a lower thermal stability (479.10 °C) compared to porphyrin ligand (485.99 °C) but greater than other metalloporphyrins (453.10-474.08 °C).

Keywords: thermal stability; tetraphenylporphyrin; metalloporphyrin

1. คำนำ

พอร์ไฟรินเป็นมหโมเลกุลที่มีหมู่ไพโรลสี่หมู่เชื่อมกันเป็นวง โดยมีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ วงดังกล่าวมีการเชื่อมกันด้วยคาร์บอนชนิดที่ไม่อิ่มตัวตลอดวง ทำให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวงได้ง่าย [1] วงมหโมเลกุลของพอร์ไฟริน จะมีลักษณะค่อนข้างยืดหยุ่นได้ ทั้งนี้เนื่องจากการมีพันธะเดี่ยวสลับคู่ตลอดทั้งวง และเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านระบบ π -delocalized การแทนที่ด้วยหมู่เกาะบนวงเบนซีนที่ตำแหน่ง β หรือ meso และการเติมโลหะไอออนเข้าสู่กลางวงจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่มากขึ้นและมีสมบัติแตกต่างไปจากเดิม ลักษณะที่พบโดยทั่วไปของพอร์ไฟรินมักพบสารเชิงซ้อนของโลหะพอร์ไฟรินชนิดที่มีโลหะไอออนหนึ่งตัวและล้อมรอบด้วยวงพอร์ไฟรินสองวงโดยมีการยีนยันโครงสร้างด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์คริสตัลโลกราฟีตั้งรายการก่อนหน้า [1-3] พอร์ไฟรินและอนุพันธ์มักพบได้ในธรรมชาติโดยมีคุณลักษณะพิเศษเฉพาะโดยจะสัมพันธ์กับหมู่เกาะในโครงสร้างและโลหะอะตอมกลาง เช่น มักพบในเอนไซม์ต่าง ๆ ได้แก่ cytochromes, catalase, peroxidase นอกจากนี้โมเลกุลที่มีเหล็กไอออนกลางวงพอร์ไฟริน จะมีสมบัติพิเศษในการขนถ่ายออกซิเจนได้ โดยโมเลกุลดังกล่าวจะพบในโปรตีนชนิดฮีโมโกลบินและไมโอโกลบิน (hemoglobin, myoglobin) [4-5] สมบัติทางกายภาพของพอร์ไฟรินและอนุพันธ์ได้รับ

ความนิยมในการศึกษามากในระยะเวลาที่ผ่านมา ทั้งนี้เนื่องจากการประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายทั้งทางแสงเลเซอร์ การบำบัดทางแสง เป็นตัวชี้วัดทางเคมี เป็นต้น [6-9] อย่างไรก็ตาม การใช้งานของพอร์ไฟรินและอนุพันธ์ตามที่ได้กล่าวมาในข้างต้น ต้องอาศัยกระบวนการเคลือบให้อยู่บนวัสดุเพื่อสะดวกต่อการใช้งาน เช่นการเคลือบบนกระจกแก้วและใช้งานด้านแสงและเลเซอร์ กระบวนการดังกล่าวต้องการความร้อนในการเคลือบทั้งนี้เสถียรภาพทางความร้อนของสารพอร์ไฟรินและอนุพันธ์ต่อความร้อนที่ใช้ในกระบวนการย่อมมีความสำคัญซึ่งกันและกัน การศึกษาเสถียรภาพทางอุณหภูมิของพอร์ไฟรินและอนุพันธ์จึงเป็นงานวิจัยที่จะช่วยสนับสนุนให้เกิดการพัฒนาประยุกต์ใช้งานให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพได้ในอนาคตวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อสังเคราะห์ ศึกษาสมบัติเชิงแสง สมบัติการวาวแสง และเสถียรภาพทางความร้อนของ TPP และอนุพันธ์ชนิด M-TPP (M = Cu, Ni, Co, Zn)

2. วิธีการวิจัย

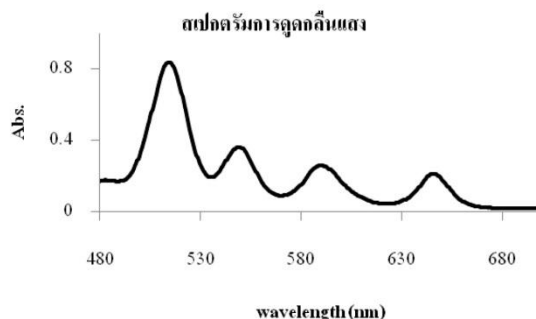
ในการสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin (TPP) และ M-TPP, M = Co, Ni, Cu, Zn นั้นแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ โดยในขั้นตอนแรกเป็นการสังเคราะห์ tetraphenylporphyrin (TPP) โดยใช้วิธีการสังเคราะห์ตามวิธีของ Adler-Longo [10] ซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นไพโรล(pyrrole) ทำปฏิกิริยาพอดิ

กับเบนซาลดีไฮด์ (benzaldehyde) ในสภาวะกรด โพรพิโอนิก (propionic acid) และให้ความร้อนด้วยการรีฟลักซ์เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง จากนั้นจึงทำให้เย็นและนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้ตัวทำละลายผสม hexane และ dichloromethane สัดส่วน 1:1 ส่วนในขั้นตอนที่สองเป็นขั้นตอนการสังเคราะห์ M-TPP ซึ่ง M คือ โลหะ Co, Ni, Cu และ Zn โดยวิธีการสังเคราะห์คือการนำ TPP ที่เตรียมได้จากขั้นตอนแรกมาทำปฏิกิริยากับสารประกอบโลหะอะซิเตทในตัวทำละลาย dimethylformamide (DMF) ในสภาวะการให้ความร้อนด้วยการรีฟลักซ์เป็นเวลา 45 นาที เพื่อให้เกิดสารเชิงซ้อนของโลหะพอร์ไฟริน หลังจากทำให้บริสุทธิ์ สารที่ได้นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาสมบัติทางเคมีโดยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ UV-Vis spectroscopy (SHIMADSU), fluorescence spectroscopy (FP-6200, JASCO) และ mass spectrometry (LCQ Advantage, Thermo Finnigan) และเปรียบเทียบสเปกตรัมทางอุณหภูมิจากสารประกอบโลหะพอร์ไฟรินแต่ละชนิดด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA 7, Perkin Elmer)

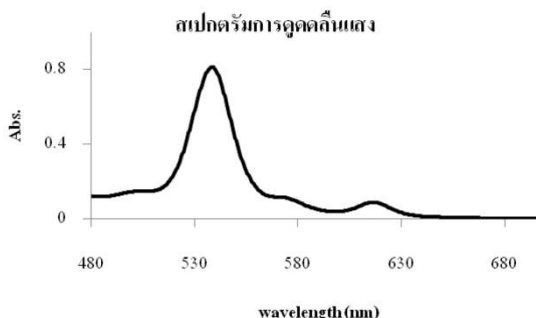
3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

ร้อยละผลผลิตของพอร์ไฟรินและสารเชิงซ้อนของโลหะพอร์ไฟรินแต่ละชนิดที่เตรียมได้แสดงดังตารางที่ 1 โดยพบว่าร้อยละผลผลิตของพอร์ไฟรินลิแกนด์ให้ปริมาณน้อย อาจเกิดขึ้นจากการที่ใช้ความร้อนในการรีฟลักซ์ที่สูงเกินไป อีกทั้งพอร์ไฟรินเป็นสารที่เกิดการสลายตัวได้ง่าย ในกรณีของร้อยละผลผลิตของสารเชิงซ้อนของโลหะพอร์ไฟริน พบว่า Co-TPP ให้ร้อยละผลผลิตที่มากกว่ากรณีอื่น ๆ ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องจากขนาดของโลหะไอออน จากตารางที่ 2 แสดงค่ามวล

ต่อประจุที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค mass spectrometry สอดคล้องกับโครงสร้างที่คาดหวัง ซึ่งเป็นผลรวมของน้ำหนักอะตอมระหว่างลิแกนด์และโลหะไอออนต่อประจุของโครงสร้างโมเลกุลตามแต่ละชนิดของโลหะไอออนที่เติม



รูปที่ 1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ TPP ในช่วง Q-band



รูปที่ 2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ CuTPP ในช่วง Q-band

ผลการศึกษาการดูดกลืนแสงของพอร์ไฟรินและสารเชิงซ้อนของโลหะพอร์ไฟรินในตัวทำละลาย dichloromethane แสดงในตารางที่ 3 พบลักษณะเฉพาะของพอร์ไฟรินที่แสดงค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นต่ำจำนวนหนึ่งค่า ซึ่งสอดคล้องกับ S-band และจะตามด้วยค่าการดูดกลืนแสงที่น้อยกว่าจำนวนสี่ค่าการดูดกลืนแสงซึ่งแสดงถึง Q-band (รูปที่ 1) ทั้งค่าการดูดกลืนแสง

ในทั้งสองช่วงเป็นเครื่องบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละระดับชั้นโดยการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำช่วงประมาณ 414 nm แสดงถึงการดูดพลังงานเพื่อให้อิเล็กตรอนใช้เป็นพลังงานจากสภาวะพื้นไปสู่สภาวะกระตุ้นและสำหรับกรณี Q-band จะมีค่าการดูดกลืนที่สูงกว่า ซึ่งหมายถึงการดูดกลืนเพื่อเปลี่ยนระดับพลังงานที่ต่ำกว่าและมีหลาย ๆ ระดับ สำหรับกรณีสารเชิงซ้อนของโลหะพอร์ไฟริน พบว่าให้ลักษณะการดูดกลืนที่คล้ายคลึงกับในกรณี พอร์ไฟรินลิแกนด์ แต่ค่าการดูดกลืนมีความแตกต่างกัน ซึ่งแสดงถึงอิทธิพลของโลหะไอออนที่มีผลต่อลิแกนด์การเปลี่ยนระดับพลังงานให้ต่างไปจากกรณีลิแกนด์อย่างเดียว ซึ่งจะสอดคล้องกับชนิดของโลหะไอออนด้วยเช่นกัน แต่สำหรับกรณีสารประกอบ Cu-TPP พบแต่เพียง S-band และ สอง Q-band (รูปที่ 2) ซึ่งแตกต่างจากกรณีอื่น ๆ ทั้งนี้การศึกษาเพิ่มเติมเพื่อยืนยันโครงสร้างของสารดังกล่าวจึงจำเป็นต้องศึกษาต่อ เพื่อให้เข้าใจถึงระดับพลังงานที่แตกต่างเมื่อมีชนิดของโลหะไอออนที่เข้าไปในโครงสร้าง การติดตามการเปล่งแสงของ พอร์ไฟริน TPP แสดงหนึ่งค่าการเปล่งแสงที่ 649 nm เมื่อถูกกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 514 nm อย่างไรก็ตาม ที่สภาวะการกระตุ้นเดียวกัน โลหะพอร์ไฟรินชนิดต่าง ๆ ให้ค่าการเปล่งแสงหนึ่งค่าที่แตกต่างกันในช่วง 648-650 nm จากตารางที่ 3 ผลดังกล่าวเป็นการยืนยันว่าชนิดของโลหะไอออนมีผลต่อระดับของพลังงานในโครงสร้างของพอร์ไฟริน

จากตารางที่ 4 แสดงผลของเสถียรภาพทางอุณหภูมิ พบว่าเมื่อมีการเติมโลหะไอออนชนิดต่าง ๆ เข้าไปในโครงสร้างของพอร์ไฟรินทำให้โลหะพอร์ไฟรินที่ได้มีค่าเสถียรภาพต่ำลง ทั้งนี้เนื่องมาจากความอ่อนแอของพันธะเมื่อเกิดเป็นโลหะพอร์ไฟริน โดย Cu-TPP ให้ค่าเสถียรภาพที่ต่ำที่สุดโดยให้ค่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนสภาพได้เร็วที่สุด

ที่ 453.62 °C ซึ่งต่ำกว่ากรณีที่เป็นลิแกนด์พอร์ไฟรินเพียงอย่างเดียวคือที่อุณหภูมิ 485.99 °C ซึ่งเสถียรภาพที่ได้สะท้อนให้เห็นถึงความสามารถในการทนอุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ในขนาด

ตารางที่ 1 ร้อยละผลผลิตของ TPP และ M-TPP (M = Co, Ni, Cu, Zn) ที่ได้จากการสังเคราะห์

Compounds	Yield (%)
TPP	8.82
CoTPP	90.50
NiTPP	80.00
CuTPP	76.40
ZnTPP	16.00

ตารางที่ 2 ค่ามวลต่อประจุที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค mass spectrometry

Compounds	Major product ion (m/z)
TPP	614
CoTPP	671
NiTPP	670
CuTPP	675
ZnTPP	677

ตารางที่ 4 ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ TGA เพื่อศึกษาเสถียรภาพทางอุณหภูมิของ TPP และ M-TPP (M = Co, Ni, Cu, Zn)

Compounds	TGA (°C)
TPP	485.99
CoTPP	474.08
NiTPP	479.10
CuTPP	453.62
ZnTPP	469.24

ตารางที่ 3 ผล UV-Vis และ fluorescence spectroscopy ของ TPP และ M-TPP (M = Co, Ni, Cu, Zn)

Compounds	UV-Vis absorption (nm)					Fluorescence (nm)	
	S-band ($\epsilon \times 10^3$)	Q-band ($\epsilon \times 10^3$)				Excitation	Emission
		1	2	3	4		
TPP	414.5 (19.63)	514 (4.55)	549 (1.97)	590 (1.41)	646 (1.15)	514	649
CoTPP	415.0 (54.73)	589 (2.73)	648 (2.53)	719 (0.11)	769 (0.11)	589	650
NiTPP	415.5 (43.75)	548 (15.88)	590 (9.67)	647 (9.30)	739 (0.06)	548	650
CuTPP	414.0 (83.26)	-	-	538 (17.28)	616 (1.87)	538	648
ZnTPP	414.5 (92.73)	588 (5.39)	647 (2.50)	730 (0.16)	754 (0.18)	588	648

4. สรุป

พอร์ไฟริน (TPP) และอนุพันธ์ (M-TPP, M = Cu, Ni, Co, Zn) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยพอร์ไฟรินจะให้ค่าร้อยละผลผลิตต่ำ แต่สำหรับการเติมโลหะไอออนลงในโครงสร้างของพอร์ไฟรินให้ค่าร้อยละผลผลิตที่สูงกว่า โดย Co-TPP ให้ค่าสูงที่สุด สารที่เตรียมได้ถูกยืนยันโดยอาศัยเทคนิค mass spectrometry ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่คาดหวัง การดูดกลืนแสงของสารในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน แสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ชัดเจน หนึ่งค่าของ S-band (414-415 nm) และ สี่ค่าของ Q-band ในช่วง 514-769 nm ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของโลหะไอออนที่แตกต่างกัน การศึกษาการเปล่งแสงเมื่อกระตุ้นที่ 514 nm พบว่าให้ค่าการเปล่งแสงที่ 649 nm และ 648-650 nm สำหรับ TPP และ M-TPP ตามลำดับ ค่าเสถียรภาพทางอุณหภูมิของพอร์ไฟริน TPP และ อนุพันธ์ M-TPP ถูกศึกษาในช่วง 25-700 °C จากผลการทดลองพบว่า การเติมโลหะไอออนลงในวงพอร์ไฟรินส่งผลให้เสถียรภาพทางอุณหภูมิต่ำลง โดย Cu-TPP จะให้ค่าต่ำที่สุดคือ 453.60 °C แต่ถึงอย่างไรก็ตามยังเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำการเคลือบบนวัสดุเพื่อประยุกต์ใช้งานได้

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ (1) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยแห่งชาติ (สกว.) (2) คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (3) ทุนวิจัยนวัตกรรม (วช.) (4) ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และ (5) Central Scientific Instrument Center (CSIC)

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Gouterman, M., 1961, Spectra of porphyrins, J. Mol. Spectrosc. 6: 138-163.
- [2] Gouterman, M., Wagnire, G.H. and Snyder, L.C., 1963, Spectra of porphyrins, Part II, The four orbital model, J. Mol. Spectrosc. 11: 108-127.
- [3] Kalyanasundaram, K., 1992, Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes, Academic Press, San Diego.
- [4] Kumar, U., Dorsey, J.G., Caruso, J.A. and Evans, E.H., 1994, Metalloporphyrin speciation by liquid chromatography and

- inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.* 32: 282-285.
- [5] Poupon-Fleuret, C., Steghens, J.P. and Bernengo, J.C., 1996, Luminol chemiluminescence-based porphyrin assays without hydrogen peroxide: A spectral study of mechanism and enhancement, *Analyst* 121: 1539-1544.
- [6] Gust, D., Moore, T.A. and Moore, A.L., 2001, Mimicking photosynthetic solar energy transduction, *Acc. Chem. Res.* 34: 40-48.
- [7] Ochsner, M., 1997, Photophysical and photobiological processes in the photodynamic therapy of tumours, *J. Photochem. Photobiol. B* 39: 1-18.
- [8] Chou, J.H., Kosal, M.E., Nalwa, H.S., Rakow, N.A. and Suslick, K.S., 2000, Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry, pp. 43-141, In Kadish, K., Smith, K. and Guillard, R. (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York.
- [9] Pavinatto, F.J., Gameiro, A.F., Hidalgo, Jr., A.A., Dinelli, L.R., Romualdo, L.L., Batista, A.A., Barbosa Neto, N.M., Ferreira, M. and Oliveira, Jr., O.N., 2008, Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of tetrapyrrolyl metalloporphyrins, *Appl. Surf. Sci.* 254: 5946-5952.
- [10] Adler, A.D., Longo, F.R., Finarelli, J.D., Goldmacher, J., Assour, J. and Korsakoff, L., 1967, A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine, *J. Org. Chem.* 32: 476-476.
- [11] Pinto, V.H.A. CarvalhoDa-Silva, D., Santos, J.L.M.S., Weitner, T., Fonseca, M.G., Yoshida, M.I., Idemori, Y.M., Batinić-Haberle, I. and Rebouças, J.R., 2013, Thermal stability of the prototypical Mn porphyrin-based superoxide dismutase mimic and potent oxidative-stress redox modulator Mn(III) meso-tetrakis(N-ethylpyridinium-2-yl)porphyrin chloride, MnTE-2-PyP⁵⁺, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 73: 29-34.
- [12] Cordeiro, M.R. and Moreira, W.C., 2009, Thermal behavior of tetrapyrrole derivatives and their mixed complexes, *Thermochimica Acta* 486: 52-56.